



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID  
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR  
Departamento de Ingeniería Eléctrica

## PROYECTO FIN DE CARRERA

Ingeniería Técnica Industrial, especialidad en Electricidad

# **ESTUDIOS DE APLICACIÓN ÓPTIMA DE BATERÍAS DE FLUJO EN REDES DE DISTRIBUCIÓN ELÉCTRICA**

Autor: Juan Manuel Cristóbal Olivares  
Tutor: Edgardo Daniel Castronuovo

Octubre 2015



## RESUMEN

La electricidad generada en las redes de distribución eléctrica a partir de fuentes renovables intermitentes ha experimentado un notable crecimiento en el mundo en los últimos años. El principal problema de estas fuentes es que presentan grandes fluctuaciones en la producción de energía, así como una alta imprevisibilidad de generación.

Los sistemas de almacenamiento podrían minimizar o eliminar dichos problemas, al acumular los excedentes de energía que no pueden ser absorbidos por la red en determinados momentos para, posteriormente, volcarlos en el sistema en períodos en que la demanda eléctrica no pueda ser cubierta por una insuficiente generación de las energías renovables, o cuando sea más conveniente.

El presente proyecto expone las diferentes tecnologías de almacenamiento usadas en las redes eléctricas: hidráulica de bombeo, almacenamiento por aire comprimido, almacenamiento por energía térmica, almacenamiento de energía cinética en volantes de inercia, almacenamiento en supercondensadores y superconductores, y almacenamiento por baterías. En todas ellas, se describe su funcionamiento y principales características, haciendo un estudio comparativo de sus diferencias, ventajas e inconvenientes. De modo más detallado, se desarrollan y analizan los sistemas de almacenamiento mediante baterías de flujo, por ser el tipo de batería sobre el que versa este proyecto.

Asimismo, se realizan análisis y estudios del funcionamiento óptimo de 2 tipos de baterías de flujo comerciales, participando en el mercado diario eléctrico. De este modo, se busca obtener el máximo beneficio económico de la instalación durante diferentes períodos, mediante la compra y venta de energía eléctrica.



*Dedicado  
a mis padres*



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer muy especialmente a mi tutor Edgardo, por su ayuda y total disponibilidad. Sin su enorme paciencia, comprensión y confianza, este proyecto fin de carrera no se hubiese hecho realidad.

A mis padres y mi hermana por su apoyo incondicional y su confianza infinita en mí incluso en los peores momentos. A mis sobrinos por su inmenso cariño y por su contagiosa e inagotable curiosidad y alegría. ¡No crezcáis jamás!

No puedo olvidarme de mis tíos Jesús y Dora, y mi abuelo Eduardo. La seriedad y la responsabilidad, el esfuerzo y el trabajo duro, los aprendí de vosotros.

Agradecer también a mis amigos Nifas, Mozar, Guilló, Peri, Ana, Manu, María, Melissa y Andrés, con un especial recuerdo para Ángela. Gracias por ser unas bellas personas, compartir conmigo los mejores momentos, los más alegres, divertidos y los más tristes... me siento muy orgulloso de vuestra amistad.

A Memphis FT951BK por esos ratos de evasión musical, que evitaron hundirme en los peores momentos, y por ayudarme a alegrar la banda sonora de mis tristezas.

A todos mis compañeros de estudios que en algún momento me ayudaron durante esta larga, difícil e intensa travesía, muy especialmente a Pablito, Sara y Tasser.

Y a todas esas personas que me acompañaron o me ayudaron en pequeños momentos, pero no menos importantes, del transcurso académico y del transcurrir de la vida.

*Muchas gracias a todos, sin vosotros no hubiera sido posible.*

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>CAPÍTULO 1. Introducción .....</b>	<b>10</b>
1.1. Objetivos .....	10
1.2. Estructura del proyecto .....	10
<b>CAPÍTULO 2. Sistemas de almacenamiento de energía .....</b>	<b>11</b>
2.1. Introducción a los sistemas de almacenamiento de energía .....	11
2.2. Tecnologías de almacenamiento de energía .....	14
2.2.1. Hidráulica de bombeo .....	14
2.2.2. Almacenamiento de energía por aire comprimido .....	17
2.2.3. Almacenamiento de energía térmica .....	19
2.2.4. Volantes de inercia .....	22
2.2.5. Almacenamiento de energía en supercondensadores .....	25
2.2.6. Almacenamiento magnético en superconductores .....	27
2.2.7. Almacenamiento en celdas de combustible .....	29
2.3. Almacenamiento de energía por baterías .....	31
2.3.1. Baterías de plomo ácido, Pb-ácido .....	32
2.3.2. Baterías de sulfuro sodio, NaS .....	34
2.3.3. Baterías de níquel cadmio, NiCd .....	36
2.3.4. Baterías de ion litio, Li-ion .....	38
2.4. Comparativa de las tecnologías de almacenamiento .....	40
<b>CAPÍTULO 3. Almacenamiento de energía en baterías de flujo .....</b>	<b>43</b>
3.1. Introducción .....	43
3.2. Funcionamiento, estructura y características .....	44
3.3. Tipos de batería de flujo redox .....	48
3.3.1. Hierro – Cromo, Fe/Cr .....	48
3.3.2. Bromo – polisulfuro .....	50
3.3.3. Vanadio – bromo .....	51
3.3.4. Zinc – bromo .....	53
3.3.5. Vanadio – vanadio .....	55
3.4. Resumen y comparativa de las baterías de flujo .....	57
<b>CAPÍTULO 4. Optimización y caso de estudio .....</b>	<b>59</b>
4.1. Introducción .....	59
4.2. Operación óptima de baterías de flujo .....	59



4.3. Caso de estudio .....	61
4.4. Comparativa de beneficios y costes de las baterías estudiadas.....	64
<b>CAPÍTULO 5. Conclusiones y trabajos futuros.....</b>	<b>70</b>
5.1. Conclusiones .....	70
5.2. Trabajos futuros .....	71
<b>CAPÍTULO 6. Bibliografía .....</b>	<b>72</b>
<b>CAPÍTULO 7. Anexos .....</b>	<b>85</b>



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes de los ESS .....	42
Tabla 2. Características de las baterías de flujo.....	58
Tabla 3. Datos baterías comerciales <i>GEC</i> y <i>RedFlow</i> .....	61
Tabla 4. Precios horarios de energía en el Mercado Diario (€/MWh) .....	61
Tabla 5. Beneficios horarios para una semana de las baterías <i>GEC</i> .....	65
Tabla 6. Beneficios horarios para una semana de las baterías <i>RedFlow</i> .....	66
Tabla 7. Beneficio semanal de las baterías <i>GEC</i> y <i>RedFlow</i> .....	66
Tabla 8. Beneficios trimestrales de las baterías <i>GEC</i> y <i>RedFlow</i> .....	68
Tabla 9. Beneficios anuales estimados de las baterías <i>GEC</i> y <i>RedFlow</i> .....	68
Tabla 10. Especificaciones y costes de instalación de baterías <i>GEC</i> y <i>RedFlow</i> .....	68

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Gráfica de las tecnologías de almacenamiento [8] .....	13
Figura 2. Esquema de una central hidroeléctrica de bombeo [12].....	15
Figura 3. Vista de la central de bombeo La Muela II, España [17].....	16
Figura 4. Esquema de funcionamiento CAES [23] .....	18
Figura 5. TES con tanques de almacenamiento en Arizona y detalle de sales [35].....	21
Figura 6. Esquema volante de inercia [41] .....	22
Figura 7. Vista de FES en Stephentown, Nueva York [51] .....	24
Figura 8. Esquema de la estructura de un supercondensador [58] .....	26
Figura 9. Esquema de funcionamiento de SMES [71].....	28
Figura 10. Esquema de funcionamiento de celda de combustible [81].....	30
Figura 11. Vista de BESS de plomo ácido, Alaska [91] .....	34
Figura 12. Estructura celda de NaS [95] .....	35
Figura 13. Vista de instalación de baterías NaS, Aomori (Japón) [102].....	36
Figura 14. Vista de instalación con baterías de Ni-Cd, Alaska [105] .....	38
Figura 15. Vista de un contenedor de baterías de ion litio [114].....	40
Figura 16. Esquema de una batería de flujo [118].....	44
Figura 17. Diagrama del reactor de una batería de flujo [121].....	45
Figura 18. Diagrama esquemático de la celda de una batería de flujo [121] .....	46
Figura 19. Esquema de transferencia de cargas en batería Fe/Cr [117] .....	49
Figura 20. Vista instalación baterías de Fe/Cr, California, EE.UU [128] .....	49
Figura 21. Esquema de transferencia de cargas en batería bromo-polisulfuro [117]...	51
Figura 22. Esquema de transferencia de cargas en batería vanadio-bromo [117].....	52
Figura 23. Esquema de composición de la membrana CCM en baterías Zn/Br [139]..	54





Figura 24. Vista de batería de Zn-Br [142] .....	55
Figura 25. Esquema de transferencia de cargas en batería vanadio-vanadio [117] ....	56
Figura 26. Batería de flujo de vanadio [146].....	57
Figura 27. Curva estimada media de precios horarios (Fuente propia). ....	62
Figura 28 Operación óptima de baterías <i>GEC</i> .....	63
Figura 29. Operación óptima de baterías <i>RedFlow</i> .....	64
Figura 30. Almacenamiento semanal en baterías <i>GEC</i> y <i>RedFlow</i> .....	67

## **CAPÍTULO 1.**

### **Introducción.**

---

#### **1.1. Objetivos.**

Uno de los principales objetivos de este proyecto es recopilar información sobre las diferentes tecnologías de almacenamiento de energía actuales en redes de distribución eléctrica, con especial atención a los sistemas de almacenamiento mediante baterías de flujo. También, la realización de un estudio de análisis sobre el funcionamiento óptimo de una instalación de baterías de flujo, de modo a lograr el máximo beneficio económico.

#### **1.2. Estructura del proyecto.**

- Capítulo 2. Se desarrollan y explican los sistemas de almacenamiento de energía existentes, así como sus principales ventajas e inconvenientes.
- Capítulo 3. Se describen los sistemas de almacenamiento de energía mediante baterías de flujo, explicando los diferentes tipos de baterías existentes y analizando sus semejanzas y diferencias.
- Capítulo 4. Se plantea y ejecuta el problema de optimización, calculando el máximo beneficio económico de 2 tipos de baterías comerciales de flujo participando en el mercado diario de energía español. Se realizan análisis y se obtienen resultados.
- Capítulo 5. Se presentan los principales resultados y conclusiones alcanzadas, proponiendo posibles mejoras y trabajos futuros a realizar a partir de este proyecto.

A posteriori se incluyen las referencias bibliográficas consultadas y los anexos, incluyendo la programación desarrollada para el problema de optimización y los documentos correspondientes a las baterías de flujo usadas en los casos de estudio.

## CAPÍTULO 2.

### Sistemas de almacenamiento de energía.

---

#### 2.1. Introducción a los sistemas de almacenamiento de energía.

Los sistemas de almacenamiento de energía, ESS (*Energy Storage Systems*) son sistemas que mediante un proceso de conversión transforman la energía eléctrica de la red en otra forma de energía para ser almacenada y usada cuando sea requerida. Este proceso permite almacenar la electricidad que es producida en momentos de baja demanda, de bajo coste de generación o procedente de fuentes de energía intermitente para ser utilizada en los períodos de alta demanda, de alto coste de generación o cuando no exista otra fuente de generación disponible [1, 2].

El principal problema de la energía eléctrica radica en que debe ser consumida en el instante en que se produce, lo cual entraña una enorme dificultad debido a que la demanda eléctrica fluctúa a lo largo del día, en función del período estacional, meteorología, etc. Para poder abastecer la demanda en todo instante sería necesario sobredimensionar tanto las plantas generadoras como las redes de transporte y distribución eléctrica, lo cual haría del sistema eléctrico extremadamente caro e ineficiente. De ahí la necesidad de implantar sistemas de almacenamiento de energía eficientes [1-3].

Los ESS son, además, necesarios e imprescindibles para el desarrollo de los sistemas de generación distribuida que, en oposición a los grandes sistemas de generación centralizada, son considerados más eficientes y sostenibles por situarse cerca de las zonas de consumo y por ser de pequeña potencia, desde kW hasta unos pocos MW [4, 5]. Estos sistemas, sin embargo, presentan caídas de tensión y elevadas fluctuaciones de carga, por lo que los ESS son considerados clave para compensar las variaciones de energía demandada así como proporcionar una fuente de alimentación ininterrumpida, SAIs, en casos de caída de tensión de la red de distribución [3, 6].

El almacenamiento energético tiene una gran importancia para la implantación y desarrollo de las energías renovables, las cuales presentan como inconveniente principal la intermitencia e imprevisibilidad de sus productos. En este sentido, los sistemas de almacenamiento podrían minimizar o eliminar este problema al poder almacenar los excedentes de energía para, posteriormente, utilizarlos en los períodos en que la demanda eléctrica no pueda ser cubierta por la generación [3].

Son numerosas y diversas las aplicaciones donde pueden emplearse los ESS, algunas de las más importantes se enuncian a continuación [1-3, 7]:

- Generación:
  - Almacenamiento: se trata de almacenar la energía generada por la noche, para utilizarla durante los períodos de mayor demanda durante el día, lo que permite reducir los costes de producción.
  - Servicio de contingencia: reserva de energía para imprevistos, pudiendo suministrar la energía demandada ante una caída de la red.
  - Regulación de frecuencia: serviría para equilibrar y mantener constante la frecuencia de la red ante condiciones de desequilibrio.
- Transporte y distribución:
  - Estabilidad del sistema: es la capacidad de mantener en una línea de transporte todos los componentes del sistema en funcionamiento síncrono para evitar el colapso de un sistema.
  - Regulación de tensión: estabilizar la tensión al final de las líneas de alimentación.
- Energías renovables:
  - Desplazamiento temporal (*Time-Shifting*): almacenamiento de energía renovable durante las horas valle para descargarla en períodos pico.
  - Cobertura prevista: reducción de errores en la potencia prevista tras la presentación de ofertas en el mercado eléctrico, reduciendo así los pagos por desvíos.
  - Supresión de la fluctuación: la variable producción de las energías renovables intermitentes puede estabilizarse mediante la absorción y descarga de energía.

En lo que respecta a su clasificación, existen dos criterios para clasificar los distintos ESS: según su función y según su forma. En lo que a su función respecta, se pueden subdividir en sistemas con pequeño almacenamiento de energía, que los hace adecuados para la mejora de la calidad de la energía, y los sistemas de gran almacenamiento, cuya función es la gestión de la energía [3] (ver Fig. 1).

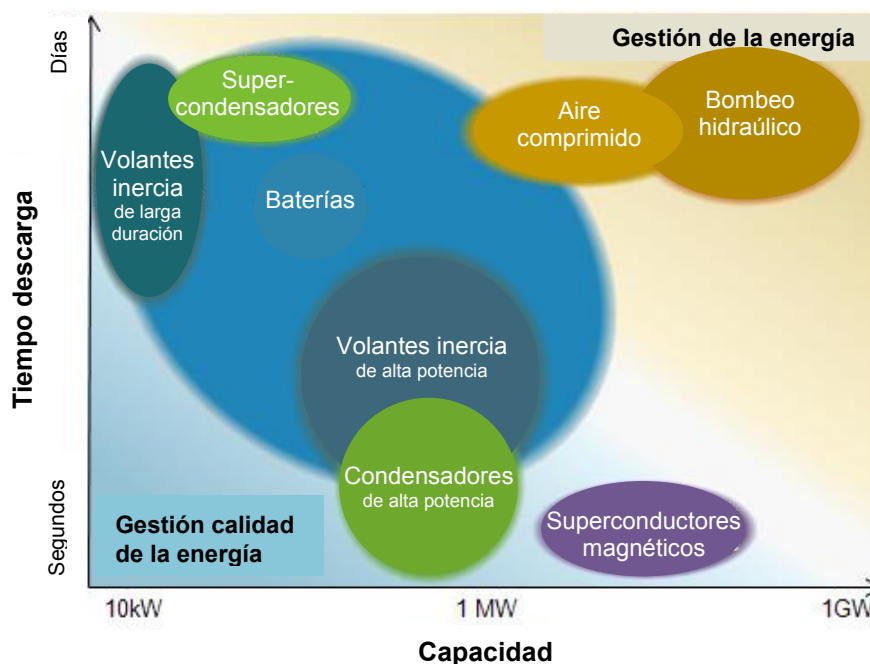


Figura 1. Gráfica de las tecnologías de almacenamiento [8].

- Gestión de la calidad de la energía: Son sistemas de almacenamiento de energía como los supercondensadores, los volantes de inercia y la mayoría de baterías, que suelen ser las tecnologías de menor capacidad y sólo capaces de suministrar energía durante breves intervalos de tiempo (desde segundos a unas pocas horas) para dar respuesta rápida a las fluctuaciones de tensión y frecuencia de la red [8].
- Gestión de la energía: Son las tecnologías de mayor capacidad, capaces de producir electricidad por largos períodos de tiempo (días o semanas), como el bombeo hidráulico y el almacenamiento por aire comprimido [8]. También se incluyen en este tipo de gestión las baterías, que aun siendo de menor capacidad, pueden formar parte y dar apoyo a instalaciones renovables intermitentes.

Las tecnologías de almacenamiento de electricidad también pueden ser clasificadas atendiendo a su forma de almacenamiento [3]:

- Almacenamiento en energía mecánica:
  - Energía cinética: volantes de inercia.
  - Energía potencial: centrales de bombeo hidráulico y almacenamiento por aire comprimido.
- Almacenamiento en energía térmica:

- Baja temperatura de almacenamiento: en acuíferos y almacenamiento criogénico.
- Alta temperatura de almacenamiento: mediante calor sensible y calor latente en materiales de cambio de fase.
- Almacenamiento en energía eléctrica:
  - Energía electrostática: condensadores y supercondensadores.
  - Energía magnética: superconductores.
- Almacenamiento en energía química:
  - Energía electroquímica: baterías convencionales y baterías de flujo.
  - Energía química: celdas de combustible.

## 2.2. Tecnologías de almacenamiento de energía.

Los numerosos sistemas de almacenamiento de energía existentes, ESS, aportan un elevado número de soluciones a los sistemas de potencia. Las tecnologías de almacenamiento se basan en la acumulación, en diversas formas, de energía primaria mecánica, magnética, química y térmica, para posteriormente, mediante uno o varios procesos, ser transformada a una forma de energía final, la energía eléctrica.

A lo largo de esta sección se exponen las características más importantes de los diferentes sistemas de almacenamiento de energía existentes posibles de ser utilizados en las redes eléctricas: hidráulica de bombeo, almacenamiento por aire comprimido, almacenamiento por energía térmica, almacenamiento de energía cinética en volantes de inercia, almacenamiento en supercondensadores y superconductores, y almacenamiento por baterías.

Dentro de la tecnología de almacenamiento por baterías, se explicarán con más detalle las baterías de flujo, por ser el sistema de almacenaje sobre el cual trata este estudio.

### 2.2.1. Hidráulica de bombeo.

Los sistemas de almacenamiento de energía por bombeo hidráulico, PHES<sup>1</sup>, se basan en almacenar energía eléctrica en forma de energía potencial hidráulica [9]. Una vez que esa energía potencial se ha utilizado para generar energía eléctrica, el agua es bombeada –cuando es requerida por el sistema– desde un depósito o

---

<sup>1</sup> Siglas en inglés de *Pumped Hydro Energy Storage*.

embalse inferior a un depósito superior a través de una canalización subterránea mediante bombas y turbinas reversibles [10].

El bombeo se lleva a cabo, normalmente, durante los períodos de mínima actividad, en los que la demanda de electricidad es baja y, por tanto, los precios de la electricidad son bajos. Es en este momento cuando se bombea agua desde el embalse inferior al superior. Por el contrario, la generación se lleva a cabo durante los períodos de alta demanda eléctrica, horas punta de energía cuando los precios son más elevados, mediante el turbinado del agua desde el embalse superior [9, 11]. Combinando el bombeo y la generación durante los períodos valle y punta, respectivamente, es como se consigue el máximo beneficio de la planta hidráulica [10].

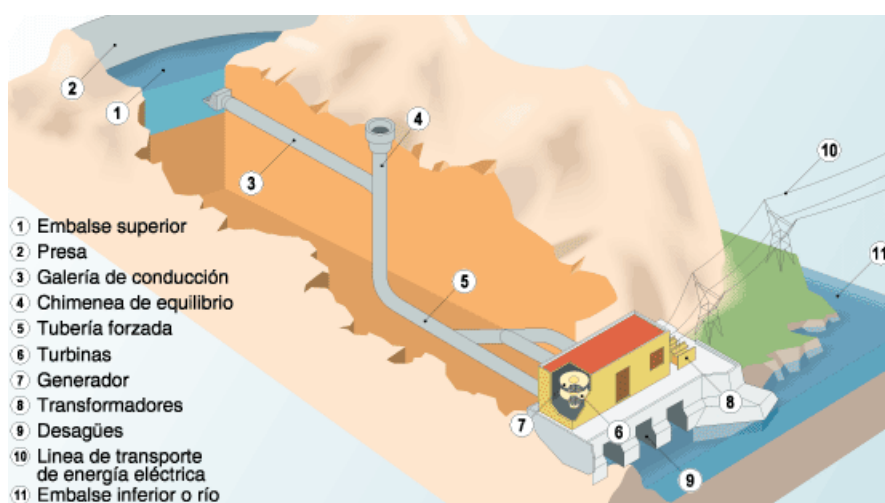


Figura 2. Esquema de una central hidroeléctrica de bombeo [12].

Generación y bombeo puede llevarse a cabo por una única unidad –turbina reversible–, o por separado en varias turbinas y bombas. Los cambios entre modo bombeo y generación pueden ocurrir dentro de un período de minutos y, dependiendo de la instalación, estos cambios se producen una vez o hasta más de 40 veces al día [13], siguiendo un ciclo diario, semanal o incluso estacional [9].

En la actualidad, se distingue entre dos tipos de centrales de bombeo: bombeo puro y bombeo mixto. Se consideran centrales de bombeo puro, también llamadas de circuito cerrado, aquellas en las que las aportaciones hídricas en el embalse superior son casi nulas; mientras que si las aportaciones son representativas se denominan centrales de bombeo mixto [4].

Los costes de construcción de estas centrales son muy específicos de cada planta, pero pueden oscilar de 800 €/kW a 2000 €/kW [14].

El período de amortización de los proyectos de bombeado hidroeléctrico es típicamente entre 30 y 40 años, lo que provoca que la financiación sea complicada en los nuevos mercados liberalizados [15].

En general, el tiempo de vida de las instalaciones es de alrededor de 50 años, con una aceptable eficiencia de conversión de entre el 65% y 80%, en función de las características del equipo [16].



**Figura 3. Vista de la central de bombeo La Muela II, España [17].**

Las principales ventajas del bombeo son su madurez tecnológica y que utiliza el agua como producto, que es un recurso natural fácilmente disponible y una fuente de energía renovable. Por el contrario, sus principales desventajas son la necesidad de un emplazamiento con diferentes alturas, la viabilidad técnica de los proyectos, que es dictada por los largos plazos de desarrollo y construcción, y las presiones sobre el impacto medioambiental [15].

PHES es una tecnología madura y actualmente la única de almacenamiento energético rentable a gran escala (superior a los 100 MW), con más de 300 plantas instaladas en todo el mundo y una capacidad total instalada de más de 95 GW [18]. En los últimos años se ha producido un renovado interés en esta tecnología, con la planificación y construcción de una serie de nuevas plantas en Europa y Japón. Dentro de la Unión Europea, Portugal está encabezando un resurgimiento en PHS con sus planes de construir y actualizar hasta 10 instalaciones, para incrementar la potencia en aproximadamente 2000 MW [9].



Otra prueba de este creciente interés es la central hidroeléctrica de La Muela II, España (Fig. 3) que desde 2013 es la central de bombeo puro más grande de Europa [19, 20] con una capacidad de generación total de 2000 MW [20] y 1260 MW de capacidad de bombeo [9].

### **2.2.2. Almacenamiento de energía por aire comprimido.**

Los sistemas de almacenamiento por aire comprimido, CAES<sup>2</sup>, son aquellos en los cuales se comprime y almacena el aire en el subsuelo a través de galerías subterráneas existentes, como acuíferos, cavernas de roca dura, depósitos de petróleo agotados o minas en desuso.

La energía utilizada para la compresión del aire podría provenir del excedente de generación eléctrica de una instalación de energía eólica [21]. Esta combinación no existe en operación en la actualidad, pero ayudaría a mejorar la eficiencia del conjunto.

Como en el caso de PHES, el trabajo de compresión en una central CAES se realiza en períodos valle de consumo eléctrico, cuando el precio de la electricidad es menor; mientras que en los momentos de máxima carga, períodos pico de precio mayor, el aire comprimido se extrae de la caverna para generar electricidad [11, 21, 22].

Una instalación CAES está constituida principalmente por un motor, un compresor, un almacén subterráneo, turbinas de alta y baja presión y un generador [22], (Fig. 4).

---

<sup>2</sup> Siglas en inglés de *Compressed Air Energy Storage*.

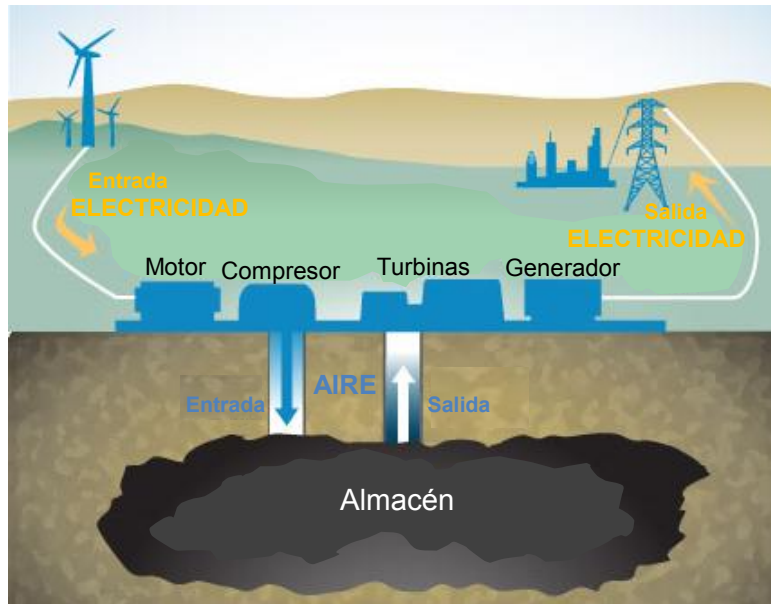


Figura 4. Esquema de funcionamiento CAES [23].

El proceso se inicia mediante la actuación de un motor y un compresor, que comprimen el aire atmosférico para ser almacenado en el subsuelo. El filtrado y enfriamiento del aire es necesario para mejorar el ciclo de almacenamiento. Posteriormente, el aire comprimido se extrae de la caverna y se inyecta a las turbinas de alta y baja presión, en las cuales se expande y donde la mayor parte de la energía del aire se convierte en energía cinética de rotación que hace girar al generador, aportando así energía eléctrica a la red [21, 24].

El almacenamiento de aire comprimido se realiza a alta presión, 40-70 bar, lo que implica que los depósitos de almacenamiento puedan ser más pequeños y de menor volumen. Las cuevas de almacenamiento de gas natural, junto con las grandes cavernas subterráneas, son las mejores opciones de almacenamiento de aire comprimido, ya que el sistema se beneficia de la presión geostática, lo que facilita en gran medida la contención de las masas de aire [11].

Conviene detallar que el aire comprimido debe ser calentado previamente antes de ser introducido a las turbinas y este proceso se puede realizar de dos formas: mediante la combustión del aire con gas natural o inyectando el calor extraído previamente durante el proceso de compresión, el cual es almacenado en un depósito independiente y aislado adiabáticamente. Son precisamente esos métodos de calentamiento del aire los que definen los 2 tipos de CAES existentes: CAES diabático y CAES adiabático [25].

En el CAES diabático, el aire se enfría antes de entrar en la caverna y se calienta con gas natural antes de que se expanda en la turbina, lo que limita la eficiencia del proceso. Mientras que en el CAES adiabático, la energía en forma de calor se

almacena por separado y se recupera e inyecta a la entrada de la turbina. Estas plantas están actualmente en fase de desarrollo y prometen una mayor eficiencia y cero emisiones de CO<sub>2</sub> directo [21], pero presentan como inconveniente el uso de intercambiadores de calor, que tienen un elevado coste [26].

Numerosos estudios han demostrado [27] que el aire podría comprimirse y almacenarse mediante tuberías de alta presión subterráneas entre 20-100 bares, lo que permitiría eliminar los criterios y restricciones geológicas, haciendo así que el sistema presente una más fácil instalación y operatividad.

En este tipo de sistemas, el rendimiento estimado es alrededor del 70% [28] mientras que la densidad de energía se encuentra alrededor de 12 kWh/m<sup>3</sup> [16]. El rendimiento puede mejorarse si se minimiza la auto-descarga causada por las fugas de aire [11].

Tan sólo existen dos plantas de aire comprimido en funcionamiento en la actualidad: Huntorf (Alemania, 1978) con una capacidad de 290 MW [22], y en McIntosh, Alabama (Estados Unidos, 1991) con 110 MW de potencia [13, 21].

### 2.2.3. Almacenamiento de energía térmica.

Los sistemas de almacenamiento de energía térmica, TES<sup>3</sup>, son una tecnología que mediante diversos métodos logra el almacenamiento de energía en forma de calor para posteriormente hacer uso de ella cuando sea preciso.

Los TES pueden clasificarse en dos grandes tipos: almacenamiento de calor sensible, el cual emplea la capacidad calorífica de algunas sustancias y materiales a través de variaciones de temperatura para absorber y liberar calor; y el almacenamiento por calor latente, que utiliza los procesos de cambio de fase, generalmente la transición entre los estados sólido/líquido, para almacenar/inyectar esa energía procedente del calor de cambio de estado a temperatura constante [29].

El método de almacenamiento más habitual y maduro (más de cien años de existencia) usa calor sensible y las sustancias más utilizadas en la actualidad para realizar el cambio de temperatura son el agua y las sales fundidas. Para conseguir almacenar grandes cantidades durante prolongados períodos de tiempo, incluso meses, se podrían utilizar (actualmente sólo existen proyectos) depósitos naturales bajo tierra como los acuíferos o pozos, en donde se absorbe o inyecta agua caliente según las necesidades [30].

---

<sup>3</sup> Siglas en inglés de *Thermal Energy Storage*.

En la tecnología de calor sensible, los materiales como el agua o las sales fundidas (nitratos de sodio o potasio) son calentados, pero durante el proceso de calentamiento –a diferencia del proceso por calor latente– no se produce cambio de fase durante su almacenamiento [11, 31]. La gran ventaja del almacenamiento de energía térmica mediante calor sensible es su bajo coste, pero las pérdidas generadas aumentan notablemente para una alta densidad de energía, es decir, para altas temperaturas. Este problema, en cambio, no es tan importante en el almacenamiento térmico con calor latente, el cual consigue disminuir las pérdidas y aumentar la densidad de energía [32].

El almacenamiento de energía mediante calor latente se realiza a través de materiales de cambio de fase, PCMs<sup>4</sup>. El cambio de fase más habitual es la transición sólido-líquido, porque proporciona una alta densidad de energía en forma de calor con una pequeña variación de volumen y temperatura [29]; mientras que los cambios de estado sólido-sólido y líquido-gas apenas se emplean debido a su muy baja densidad de energía [30].

Durante la etapa de acumulación de energía, el material pasa del estado sólido al líquido, mientras que durante la entrega de calor el cambio de estado se realiza a la inversa, regresando la sustancia a su estado sólido inicial [11]. Se debe tener en cuenta que siempre existe calor sensible y éste es inherente al cambio de fase, puesto que un PCM absorbe calor previamente para variar su temperatura y poder alcanzar después el cambio de estado [30].

Los PCM pueden clasificarse en orgánicos e inorgánicos. Entre las características y propiedades de la mayoría de los PCMs orgánicos se pueden destacar su alta estabilidad química, su elevado calor latente específico y su baja presión de vapor, además al no ser corrosivos pueden emplearse junto con cualquier material de construcción. Simultáneamente, su alta variación de volumen durante el cambio de estado, la posibilidad de inflamación y su baja conductividad térmica, son sus mayores inconvenientes [30].

Por otro lado, los compuestos inorgánicos presentan menor coste que los orgánicos y logran alta conductividad térmica y elevada densidad de calor latente, pero sus desventajas radican en sufrir descomposición y subenfriamiento, y además ser corrosivos a la mayor parte de los metales, lo que limita mucho el tipo de tanque en que pueden ser almacenados [30]. Una de las más empleadas sustancias inorgánicas en este tipo de almacenamiento térmico es el hidróxido de sodio, NaOH, ya que tiene una gran estabilidad a altas temperaturas y alta temperatura de fusión, además de una densidad de energía de  $1300 \text{ MJ/m}^3$  y una energía específica de  $744 \text{ kJ/kg}$ . Sin embargo, el NaOH tiene como desventaja el ser muy corrosivo [31].

---

<sup>4</sup> Siglas en inglés de *Phase-Change Materials*.

En la actualidad, el almacenamiento de energía térmica está siendo ampliamente desarrollado y aplicado, principalmente, en instalaciones termosolares, sean concentradores de torre, cilindro-parabólicos o Fresnel [33].

El funcionamiento de todos ellos consiste en absorber parte del calor procedente de la radiación solar mediante una serie de espejos, llamados helióstatos o concentradores, y reflejar dicho calor a una sustancia caloportadora: agua, aceite sintético o sales fundidas. Posteriormente, estas sustancias transmiten el calor para producir vapor que haga funcionar una turbina y generar electricidad, o bien, pueden almacenarlo en tanques para su posterior uso, esto es, ante falta de radiación solar o durante horas de alta demanda eléctrica cuando los precios del mercado son máximos [11, 33].

En estas instalaciones se pueden almacenar grandes cantidades de energía a muy alta temperatura con buen rendimiento, bajas pérdidas por autodescarga y unos costes de inversión relativamente bajos [11]. En el caso de las plantas con concentradores de torre se pueden alcanzar hasta 1400 °C de temperatura con una eficiencia en torno al 60% [11, 34].



Figura 5. TES con tanques de almacenamiento en Arizona y detalle de sales [35].

Actualmente, la planta termosolar de concentradores cilindro-parabólicos más grande del mundo, con una capacidad de 280 MW (Arizona, EE.UU.), se apoya en la tecnología de almacenamiento de energía térmica por calor latente para proporcionar hasta 6 horas de energía sin radiación solar. Este hecho es posible gracias a la instalación de 12 tanques (ver Fig. 5), con hasta 12000 toneladas de sales fundidas cada uno [35]. Las sales de nitrato (40%  $\text{NaNO}_3$  y 60%  $\text{KNO}_3$ )

absorben el calor sensible de un fluido caloportador, HTF<sup>5</sup>, en este caso aceite sintético térmico, para así realizar el cambio de fase sólido-líquido. Una vez almacenado el calor, cuando la energía es requerida –normalmente en los períodos nocturnos– se puede transferir dicha energía térmica latente, realizando el cambio de fase inverso de líquido-sólido para cederla de nuevo al fluido caloportador, que transportará el calor hasta la turbina de vapor para generar energía eléctrica [36].

España ha sido pionera mundial en el desarrollo de la tecnología termosolar desde la década de 1970 hasta día de hoy y cuenta con un total de 2300 MW de potencia instalada repartidas en 50 plantas [37]. De todas ellas, se pueden destacar la primera planta comercial del mundo de concentradores de torre, con una potencia de 11 MW, y la planta de torre más grande existente con 20 MW, ambas situadas en Sevilla y operativas comercialmente desde 2007 y 2009, respectivamente [38].

#### 2.2.4. Volantes de inercia.

Los sistemas de almacenamiento de energía con volantes de inercia, FES<sup>6</sup>, son sistemas electromecánicos que basan su actividad en almacenar la energía en forma de energía cinética.

Los volantes de inercia están compuestos por una masa que gira junto con un motor-generador sobre dos cojinetes magnéticos, con el fin de disminuir la fricción a alta velocidad [11, 24]. Todo el conjunto se encuentra sumergido en una cámara de vacío con el propósito de reducir el rozamiento con el aire [39, 40].

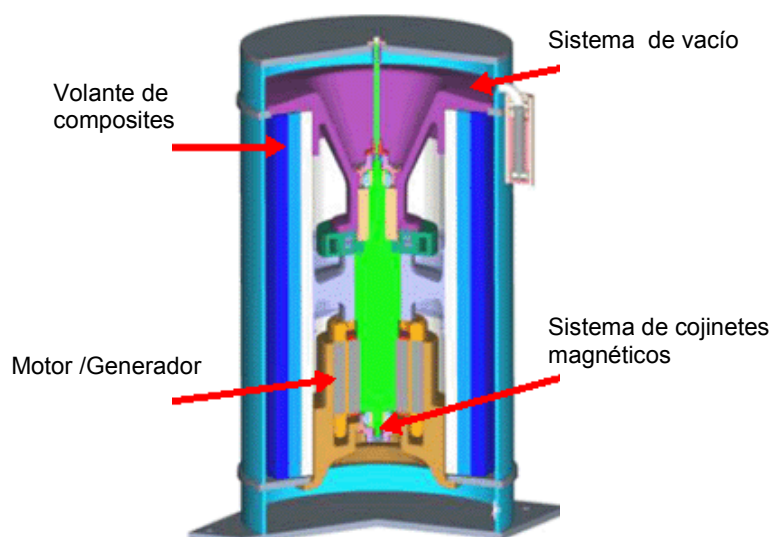


Figura 6. Esquema volante de inercia [41].

<sup>5</sup> Siglas en inglés de *Heat Transfer Fluid*.

<sup>6</sup> Siglas en inglés de *Flywheel Energy Storage*.



Los FES son una tecnología madura de almacenamiento de energía, pero en el pasado, el peso y el volumen han limitado su aplicación como sistema de almacenamiento de energía [42]; gracias a las mejoras en los cojinetes, la alta resistencia a la tracción y una baja densidad de los materiales empleados en la actualidad han hecho posible que los volantes de inercia ligeros a alta velocidad sean hoy una realidad [43].

La energía cinética rotacional,  $E$ , almacenada en un volante viene expresada por la ecuación:

$$E = \frac{1}{2}J\omega^2 \quad (1)$$

donde  $J$  es el momento de inercia y  $\omega$  es la velocidad angular. De la ecuación (1) se puede deducir que la energía del volante proviene principalmente del aumento de su velocidad de giro, por tanto, es más conveniente conseguir altas velocidades que momento de inercia, aunque éste también deba ser elevado. Además, y debido a las grandes tensiones radiales creadas (por efecto de la elevada velocidad angular), el material empleado como volante debe tener una alta resistencia. Por todo ello, la elección del material es primordial a la hora de conseguir que la densidad de energía,  $W/m^3$ , la energía específica,  $W/kg$ , y la eficiencia sean las mayores posibles [44].

Esta tecnología está diseñada para funcionar a altas velocidades, superiores a 20.000 rpm con el fin de alcanzar la máxima densidad de almacenamiento de energía posible [41]. Los volantes pueden ser clasificados en volantes de baja velocidad, que alcanzan velocidades de miles de rpm y volantes de alta velocidad, los cuales logran hasta decenas de miles de rpm. En los primeros, el material principal del que está constituido el rotor es el acero, mientras que en los últimos se emplea un rotor formado de un material compuesto, como fibra de carbono o grafito, que son materiales capaces de soportar mayores fuerzas centrífugas sin deformarse o resquebrajarse [39, 44].

El motor-generador más usado comercialmente en los FES es la máquina síncrona de imanes permanentes de flujo axial o radial, predominando esta última [24]. Los volantes funcionan como motor cuando absorben energía desde la red, en esta etapa el volante se acelera convirtiendo la energía eléctrica en energía cinética y se carga el dispositivo de almacenamiento de energía. Cuando es necesario entregar energía a la red, el volante decelera, se comporta como un generador y convierte su energía cinética acumulada en energía eléctrica [24, 41].

Ambas etapas de carga-descarga se realizan mediante un convertidor electrónico, este módulo de control se encarga además de regular la tensión, la intensidad y la

frecuencia y está incluido en cada volante asegurando así que todo el sistema funcione dentro las especificaciones requeridas [41].

Los volantes de inercia tienen un alto ciclo de vida, 10.000 a 100.000 ciclos [11], con una alta eficiencia (alrededor del 90%) a potencia nominal [45, 46]. Los volantes de inercia (junto con los ultracondensadores) mantienen unos ciclos de carga y descarga mucho más rápidos que las baterías convencionales y presentan además una alta potencia, elevada densidad de energía, así como un amplio rango de temperatura de trabajo [47, 48].

El inconveniente más importante es que los volantes experimentan unas relativamente elevadas pérdidas por auto-descarga (las cuales se producen a altas velocidades) en comparación con las baterías y supercondensadores [46, 49]. De hecho, puede existir una auto-descarga del sistema cercana al 20% de la capacidad por hora [50], por lo que los volantes no son sistemas de almacenamiento de energía adecuados a largo plazo [24].



Figura 7. Vista de FES en Stephentown, Nueva York [51].

Los FES pueden ser empleados para almacenar electricidad en las zonas urbanas, mediante su uso en conjunto con baterías de reserva de gran capacidad, con la finalidad de maximizar el rendimiento de la instalación [52].

Las mayores instalaciones son capaces de suministrar grandes cantidades de energía, del orden de MWh [11]. Un claro ejemplo de aplicación es la planta FES más grande de Norteamérica, que se encuentra situada en Stephentown, Nueva York [52] y está formada por 200 volantes en paralelo (Fig. 7). Según [53], cada volante es capaz de proporcionar 100 kW de potencia y almacenar 25 kWh de



energía, lo que ofrece una capacidad total de 20 MW. Esta planta aporta servicios de regulación de frecuencia para la red eléctrica del estado de Nueva York [52].

### 2.2.5. Almacenamiento de energía en supercondensadores.

Los sistemas de almacenamiento de energía en supercondensadores, SCES<sup>7</sup>, también llamados ultracondensadores o condensadores de doble capa, EDLC<sup>8</sup>, están constituidos por celdas formadas por dos electrodos, un electrolito y una membrana porosa que permite el tránsito de iones entre ambos electrodos [9].

El almacenamiento de energía en los supercondensadores se realiza mediante un campo eléctrico entre sus electrodos. Este principio es el mismo en el que se basan los condensadores salvo que el material aislante, llamado dieléctrico, se sustituye por un electrolito en el que el movimiento de los iones se realiza a través de un electrodo de gran superficie específica [16]. Los electrodos suelen estar formados por carbón activo, óxidos-metálicos o polímeros conductivos [54], mientras que el electrolito puede ser acuoso: ácido sulfúrico  $H_2SO_4$ , hidróxido de potasio KOH o sulfato de potasio  $K_2SO_4$ , o estar formado por soluciones orgánicas con sales [55].

La energía almacenada,  $E$ , en los supercondensadores –al igual que en los condensadores– es directamente proporcional a su capacidad,  $C$ , y al cuadrado de la tensión,  $V$ , entre los terminales de la célula electroquímica (ecuación 2); mientras que la capacidad,  $C$ , es proporcional a la superficie de los electrodos,  $S$ , e inversamente proporcional a la distancia,  $d$ , entre los electrodos (ecuación 3).

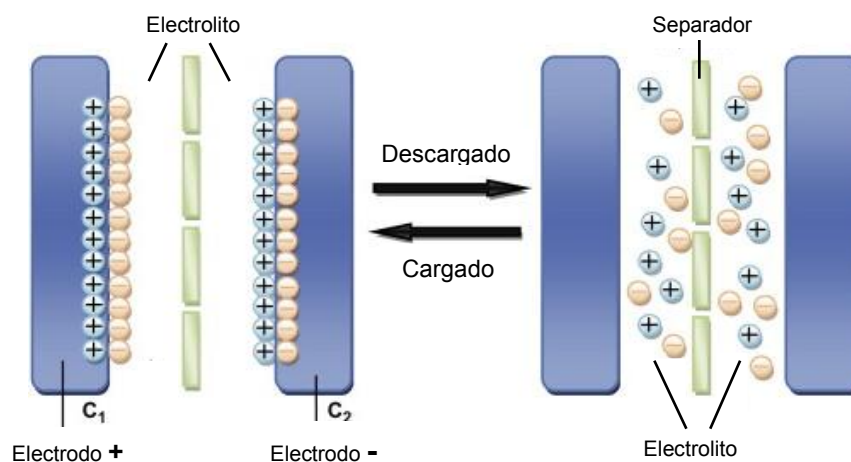
$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (2)$$

$$C = \frac{S}{d} \quad (3)$$

Su constitución es muy parecida a las baterías convencionales (ver Fig. 8) sin embargo, no se producen reacciones de oxidación-reducción (redox) en el interior de las celdas, debido a que su diferencia de potencial es inferior, almacenando las cargas en forma electrostática entre las superficies de los electrodos y el electrolito [56, 57]. Esta estructura crea dos condensadores (electrolito-electrodo positivo, y electrolito-electrodo negativo), siendo este el motivo por el cual también se denominan condensadores de doble capa [24].

<sup>7</sup> Siglas en inglés de *Supercapacitors Energy Storage*.

<sup>8</sup> Siglas en inglés de *Electric Double-Layer Capacitors*.



**Figura 8. Esquema de la estructura de un supercondensador [58].**

La principal diferencia entre los condensadores y supercondensadores es el uso de electrodos porosos de alta superficie, que proporcionan una mayor densidad de la energía en el sistema [56, 59].

Su energía específica y densidad de energía obtenidas son bajas, aunque superiores a las de los condensadores: 5-15 Wh/kg [11] y 10 kWh/m<sup>3</sup>, con un coste –aun siendo bajo– más elevado que el de los condensadores convencionales pero con unos mejores tiempos de carga y descarga, del orden de 1-30 segundos a potencia nominal. Presentan además una potencia específica, 2000-5000 W/kg, y una densidad de potencia, 20-30 kW/m<sup>3</sup>, muy elevadas [60, 61].

Otras ventajas importantes de los supercondensadores son baja autodescarga (en torno a un 5% en 24 horas), su larga vida útil (8-10 años, [11]), hasta 500.000 ciclos de carga-descarga, mantenimiento casi nulo y una alta eficiencia energética (alrededor del 75-80%) [62].

Debido a que su máxima tensión de funcionamiento se limita a unos pocos voltios (2.5 - 3V, por elemento) se hace indispensable la conexión en serie de un elevado número de células, para poder alcanzar las tensiones habituales usadas en aplicaciones de potencia [11, 26], que junto con su conexionado en paralelo pueden desarrollar hasta 50-100 kW de capacidad de almacenamiento [11].

Esta baja tensión se puede considerar una desventaja relativa, pero el inconveniente más importante de los supercondensadores radica en su relativo

alto coste en términos de energía, que se ha estimado hasta 5 veces superior al coste de una batería de plomo ácido, 8000 €/kWh [63].

Los SCES representan una de las últimas innovaciones en el campo de almacenamiento de energía eléctrica, pero ya pueden ser empleados en múltiples necesidades industriales [64], desde proporcionar energía a los centros de procesamiento de datos ante fallos breves en el suministro de energía, iniciación de sistemas de reserva de energía en los generadores diesel o las pilas de combustible, o hasta como apoyo de potencia en los sistemas de frenado regenerativo en vehículos híbridos. También, pueden ser usados para estabilizar y acondicionar la onda de tensión de la red eléctrica, apoyando y compensando las fluctuaciones de corta duración, como los huecos de tensión, proporcionando así una mayor fiabilidad y estabilidad a la red [65].

### 2.2.6. Almacenamiento magnético en superconductores.

Los sistemas de almacenamiento magnético en superconductores, SMES<sup>9</sup>, están basados en almacenar la energía magnética en una bobina superconductora, la cual es creada por el paso de corriente eléctrica continua a través de dicha bobina [24, 48].

En el caso ideal, una bobina en cortocircuito es capaz de almacenar la corriente eléctrica y, en consecuencia, el campo magnético creado, durante un tiempo infinito. En la práctica esto no es posible, puesto que la energía, debido al calentamiento del conductor por el paso de corriente, se acaba disipando en forma de calor por efecto Joule [66].

Es por este motivo por el que se somete al bobinado a muy bajas temperaturas, temperaturas criogénicas de entre 70 K y 4 K aproximadamente, que convierten a la bobina en superconductora y consiguen el almacenamiento óptimo de la energía magnética [24].

La energía que pueden almacenar estos sistemas [67], viene dada por la ecuación:

$$E = \frac{1}{2} X_L I^2 \quad (4)$$

donde  $E$  es la energía almacenada,  $X_L$  la reactancia inductiva de la bobina, e  $I$  la intensidad por la bobina.

La configuración de la bobina es primordial para diseñar el sistema de almacenamiento óptimo. Las bobinas utilizadas, formadas generalmente por

---

<sup>9</sup> Siglas en inglés de *Superconducting Magnetic Energy Storage*.

filamentos de niobio-titanio, NbTi (por ser materiales superconductores capaces de operar a muy bajas temperaturas, [11]) se pueden clasificar en función de la temperatura de funcionamiento del superconductor en bobinas de alta temperatura, HTS<sup>10</sup>, que pueden trabajar hasta temperaturas de 70 K y bobinas de baja temperatura, LTS<sup>11</sup>, que trabajan con temperaturas en torno a los 5 K. La elección de una u otra tecnología será determinada por los requerimientos y costes del sistema [24].

Otro elemento básico en los SMES es el sistema de refrigeración (ver Fig. 9), ya que es fundamental para conseguir una bobina superconductora en estado criogénico [68]. Por este motivo, el sistema de refrigeración dispone de dos partes: la primera se encarga de la refrigeración de la bobina por medio de nitrógeno o helio líquido, mientras que la segunda es necesaria para refrigerar la armadura que envuelve a todo el sistema [69]. Para superconductores de baja temperatura, HTS, se utiliza helio líquido y en los superconductores de alta temperatura, LTS, se emplea el nitrógeno líquido [70].

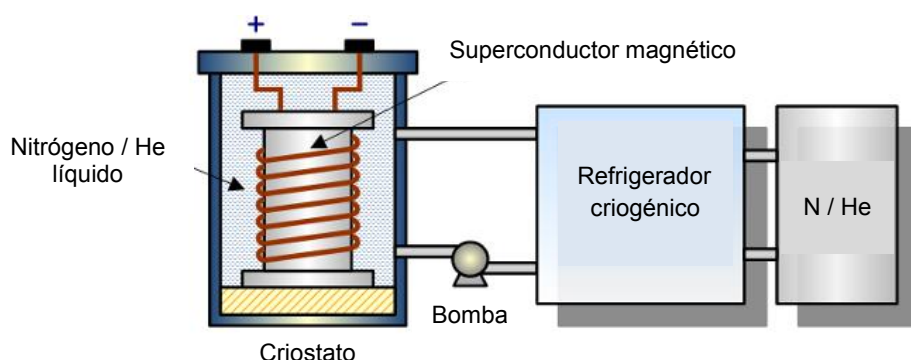


Figura 9. Esquema de funcionamiento de SMES [71].

Debido a su elevado coste [26, 72], existen muy pocos SMES construidos y operativos en la actualidad. El elevado coste de estos sistemas puede oscilar entre los 800 y 8000 €/kW [72], motivado por la necesidad de mantener el sistema de refrigeración a temperatura criogénica.

La capacidad de producción de energía de estos sistemas varía entre 100 kW y 10 MW, y sólo es posible inyectar su potencia nominal durante unos pocos minutos antes de ser descargados [48, 67].

En comparación con otros sistemas de almacenamiento de energía, los SMES presentan como principales ventajas [73]: su alta eficiencia cíclica, superior al 95%

<sup>10</sup> Siglas en inglés de *High Temperature Superconductor*.

<sup>11</sup> Siglas en inglés de *Low Temperature Superconductor*.

por cada ciclo carga-descarga [31], y, a diferencia de las baterías, pueden descargar y recargar completamente su capacidad un número ilimitado de veces. No disponen de la más alta densidad de potencia ni de la mayor densidad de energía ( $40 \text{ MJ/m}^3$  se ha podido alcanzar, experimentalmente [26]), pero sí presentan un muy buen equilibrio entre ellas [74, 75]. Además, su rápido tiempo de respuesta, en el cual la energía puede ser almacenada e inyectada en un intervalo de tiempo inferior a los 100 ms, hace de estos sistemas una tecnología óptima para la regulación y estabilidad de la red [11, 66].

Los principales inconvenientes de estos ciclos están relacionados con el sistema de refrigeración (las pérdidas de energía están directamente asociadas a éste [70]) que eleva bastante su coste final y hacen la operación del sistema más compleja [11]. Por otro lado, esta tecnología presenta un tiempo de almacenamiento reducido debido a su elevada tasa de autodescarga, del 10-15% por día [3] y existe una incertidumbre sobre los elevados campos magnéticos originados, los cuales podrían tener efectos nocivos en la salud de los seres humanos.

Los SMES son una tecnología relativamente reciente y por ello la potencia total instalada en el mundo se ha estimado no supera 100 MW [3]. El primer sistema basado en esta tecnología fue construido en el año 1970 por M. Ferrier [66]. En la actualidad, se encuentran disponibles comercialmente los llamados micro-SMES, dispositivos de baja potencia entre 1 y 10 MW. La instalación más grande de este tipo data del año 2000 (Wisconsin, EEUU) donde cada una de las 7 unidades que lo conforman es capaz de suministrar 3 MW, 83 kWh y 8 MVA, siendo utilizadas para aplicaciones de calidad de potencia reactiva y apoyo [76, 77].

#### 2.2.7. Almacenamiento en celdas de combustible.

El almacenamiento de energía mediante celdas de combustible empleando hidrógeno, FC-HES<sup>12</sup>, es un sistema basado generalmente en la electrólisis<sup>13</sup> del agua, mediante la cual se utiliza la energía eléctrica para su conversión y posterior almacenamiento en forma de hidrógeno.

En la celda de combustible se producen reacciones electroquímicas entre el oxígeno del aire y el hidrógeno. Estas reacciones son similares a las que tienen lugar en las baterías recargables convencionales, pero la gran diferencia respecto a éstas es que los reactivos pueden ser suministrados de manera continuada. Las pilas de combustible están compuestas por un ánodo y un cátodo –en los cuales se producen las reacciones de oxidación-reducción– que se encuentran aislados entre

<sup>12</sup> Siglas en inglés de *Fuel Cells – Hydrogen Energy Storage*.

<sup>13</sup> Proceso mediante el cual, tras suministrar una corriente eléctrica, la molécula de agua se divide en oxígeno,  $\text{O}_2$ , e hidrógeno,  $\text{H}_2$ .

sí mediante una membrana y un electrolito (ver Fig. 10), donde la función de ambos es, además, permitir la transferencia de cargas en forma de protones,  $H^+$ , a través de la celda consiguiendo así crear corriente eléctrica [11]. Existen muchos tipos de celdas de combustible, en función de los diferentes electrolitos y membranas empleados: celdas de combustible de membrana de intercambio polimérica, PEM<sup>14</sup>, de metanol directo, de carbonato fundido, de ácido fosfórico, de óxido sólido y celdas de combustible alcalinas [11].

El hidrógeno, debido a su bajo peso, posee una energía específica muy elevada, 33,3 Wh/kg en estado líquido, pero desgraciadamente es el elemento químico más ligero, lo que implica al mismo tiempo que presente una baja densidad de energía 0,5-2,4 kWh/dm<sup>3</sup>. Además es uno de los elementos químicos más abundantes, pero no se encuentra libre sino asociado a otros elementos, por lo que debe ser producido a partir de otras fuentes: carbón, gas natural, biomasa, hidrocarburos y agua, mediante el empleo de calor o electricidad [78, 79].

En la actualidad, la fuente de obtención de hidrógeno más habitual es el metano, que presenta como gran inconveniente la producción y emisión de CO<sub>2</sub>. Estas emisiones podrían corregirse mediante la técnica de pirólisis –descomposición en ausencia de oxígeno– pero este proceso no se utiliza por ser todavía muy costoso [78]. Otro método para su obtención es mediante electrólisis pero el elevado coste en comparación a la obtención de hidrógeno a partir de combustibles fósiles se convierte en la principal desventaja [80].

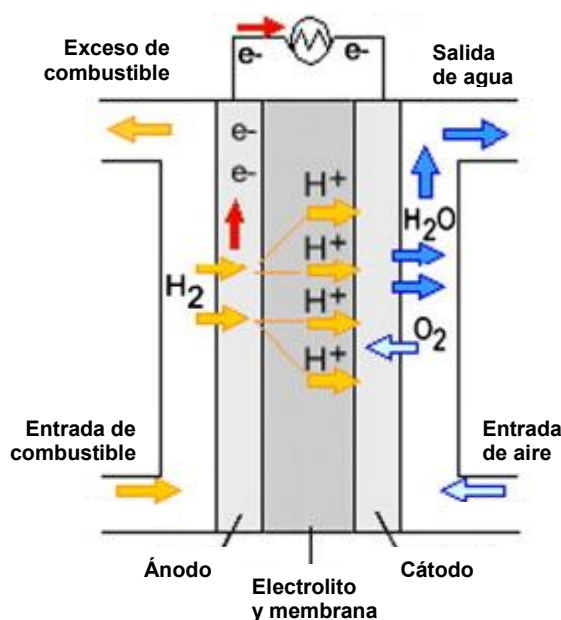


Figura 10. Esquema de funcionamiento de celda de combustible [81].

<sup>14</sup> Siglas en inglés de Polymer Exchange Membrane.

El hidrógeno es almacenado principalmente en forma comprimida y licuada mediante tanques presurizados con un volumen de hasta 10.000 m<sup>3</sup>. Esta forma de almacenamiento reduce la eficiencia del sistema puesto que se hace imprescindible un gasto de energía para su almacenaje [11, 78].

Esta tecnología puede ser empleada en redes de distribución eléctrica consumiendo electricidad en horas valle para, mediante electrólisis, producir y almacenar hidrógeno, y éste ser usado durante horas pico de consumo para generar electricidad a través de la reacción química inversa [11].

El rendimiento de las celdas en aplicaciones de transporte llega hasta un 65 % e incluso se puede alcanzar un rendimiento del 85% en aplicaciones de producción combinada de calor y electricidad [80]. Pero la combinación para el almacenamiento de energía eléctrica con un electrolizador (dispositivo donde se produce la electrólisis con una eficiencia del 70%) y una celda de combustible (eficiencia del 50%) infiere un muy bajo rendimiento, en torno al 35%. Además presenta un elevado coste de producción y almacenamiento, así como un número de ciclos de vida reducido [78]. Estos inconvenientes, provocan que los costes de inversión para aplicaciones en redes eléctricas sean actualmente muy elevados [11].

Otro inconveniente del empleo del hidrógeno en las celdas de combustible es la seguridad durante su uso, que aunque bien es cierto no ha presentado problemas durante décadas de utilización en aplicaciones industriales, presenta el problema de la posibilidad de migrar por pequeños canales de las celdas [78].

Las celdas de combustible podrían utilizarse no sólo en transporte de vehículos, sino también en instalaciones de emergencia o instalaciones de baja potencia residencial, en aplicaciones de cogeneración de media potencia, aplicaciones estacionarias para generar electricidad, e incluso también pueden ser una solución para zonas aisladas (en donde la construcción de líneas eléctricas es técnicamente difícil y/o presentan un elevado coste) o como un medio de almacenamiento para la electricidad generada por fuentes intermitentes como la energía solar o eólica, aprovechando los recursos renovables al máximo y aumentando así la eficiencia total del sistema [11, 78].

### **2.3. Almacenamiento de energía por baterías.**

Los sistemas de almacenamiento de energía en baterías, BES<sup>15</sup>, utilizan dispositivos donde se almacena energía en forma electroquímica para posteriormente generar y suministrar energía eléctrica [11, 13].

---

<sup>15</sup> Siglas en inglés de *Batteries Energy Storage*.



Las baterías, también denominadas en ocasiones acumuladores o pilas, están formadas, generalmente, por dos electrodos, ánodo y cátodo (donde se producen las reacciones de oxidación y reducción respectivamente) y un electrolito que es el medio por donde circulan los iones.

Existen una amplia variedad de tecnologías de baterías para el almacenamiento de energía: ácido-plomo, sodio-azufre, níquel-hierro, níquel-cadmio, zinc-aire, aire-hierro, litio-polímero, etc. Debido a esta diversidad, muchas de sus características pueden variar considerablemente, pero en general presentan como ventajas densidades de energía alta o muy alta y requieren de muy poco o nulo mantenimiento. Del mismo modo, tienen como principales desventajas comunes la gestión y tratamiento de sus componentes, reactivos y/o productos, los cuales suelen ser tóxicos, y su reducido ciclo de vida.

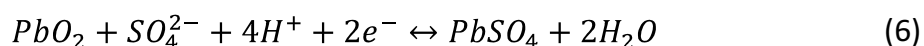
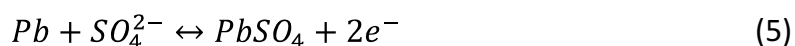
A continuación se describen las baterías más representativas, usadas actualmente como apoyo y acondicionamiento de la electricidad en las redes de distribución eléctrica.

### 2.3.1. Baterías de plomo ácido, Pb-ácido.

La batería de plomo-ácido es el dispositivo de acumulación electroquímica que se usa con más frecuencia en el mercado en términos de energía [82]. Es una tecnología muy implantada y la más madura de todos los sistemas de almacenamiento por baterías, su descubrimiento data de 1859 [3].

La batería de plomo ácido está formada por un electrodo de plomo, Pb (ánodo) y un electrodo de dióxido de plomo, PbO<sub>2</sub> (cátodo), los cuales se encuentran separados por una membrana aislante y sumergidos en un electrolito de disolución diluida de ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [24].

Las reacciones químicas que se producen en el ánodo (ecuación 5) y cátodo (ecuación 6) son [3]:



Durante el ciclo de descarga, ambos electrodos se transforman en sulfato de plomo (II), PbSO<sub>4</sub>, y regresan a su estado inicial durante el ciclo de carga. Existen dos tipos principales de baterías de plomo ácido: las baterías húmedas o inundadas, que es la topología más común empleada, y las baterías selladas o de válvula regulada, que actualmente se encuentran en pleno desarrollo e investigación [83, 84].



La característica principal en las baterías húmedas es que el electrolito se encuentra en estado líquido y se produce evaporación de agua, lo que implica la necesidad de mantenimiento para reponerla, mientras que las baterías selladas se caracterizan por disponer de una válvula que controla la liberación de los gases producidos, reduciendo el mantenimiento [85]. Estas últimas pueden estar formadas de electrolito gelificado o absorbido; de hecho, otro tipo de clasificación posible es en función del estado del electrolito en la batería: electrolito líquido, electrolito gelificado y electrolito absorbido [3].

En las baterías de electrolito absorbido el electrolito se encuentra en estado líquido pero absorbido en un separador microporoso que aísla los electrodos y que está compuesto por fibra de vidrio. Este método reduce el volumen de electrolito, ya que sólo se emplea el mínimo necesario para que se produzca la reacción. Las ventajas de este tipo son su nulo o casi nulo mantenimiento, reducido espacio de ocupación y una liberación de gases muy reducida [86]. Los mayores inconvenientes es que son sensibles a variaciones de la temperatura ambiente y que sólo se logra el mayor rendimiento cuando la carga se realiza antes de que se alcance el 50% de descarga de la batería [87].

Las de electrolito gelificado contienen un aditivo de sílice que actúa como desecante y consigue que el electrolito permanezca en estado sólido, en forma de gel. El uso de este tipo es óptimo cuando se prevén elevadas profundidades de descarga y entornos con altas temperaturas, lo que permite alargar su duración, pero son extremadamente sensibles a las sobrecargas que pueden dañar prematuramente la batería y, por tanto, reducir su vida útil [87, 88].

En general todos los tipos baterías de plomo ácido tienen un bajo coste, 250-500 €/kWh [3], un ciclo de vida de 1000-1800 ciclos (aunque depende en gran medida de la profundidad de descarga) y un elevado rendimiento, en torno al 80% [24]. En función de la temperatura de funcionamiento del sistema, la vida de las baterías puede variar desde 5 a 15 años [89]. De hecho, unas altas temperaturas de funcionamiento, hasta 45°C, pueden mejorar el rendimiento de la batería en términos de mayor capacidad, pero de igual modo reducir mucho el tiempo de vida del sistema [50].

Gracias a su baja autodescarga diaria, que según [89] es menor al 0,1%, las pilas de plomo ácido son idóneas para el almacenamiento de energía durante largos períodos de tiempo [3].

Desgraciadamente, su relativo corto tiempo de vida y su mal rendimiento ante variaciones de temperatura ambiente hacen de estas baterías sus principales desventajas. Otros inconvenientes asociados son la necesidad de mantenimiento periódico para reponer agua (sólo para el caso la batería húmeda de electrolito líquido) y sus bajas energía específica, 180 W/kg y potencia, 30-50 Wh/kg, debidas

a la alta densidad intrínseca del plomo [3]. Además, muestran dificultades en la entrega cíclica de potencia debido a estados de carga parcial y las sobrecargas o disminución de su tensión nominal, pueden generar la creación de cristales de sulfato de plomo –fenómeno conocido como sulfatación– que conduce a fallas prematuras impidiendo la reversibilidad del proceso y, por tanto, dejando inservible la batería [90].



Figura 11. Vista de BESS de plomo ácido, Alaska [91].

Este tipo de tecnología es una buena y habitual opción de almacenamiento como apoyo a la regulación y a la calidad de la energía eléctrica, como sistema de alimentación ininterrumpida, SAIs, y en algunas aplicaciones de reserva rodante [3].

Un ejemplo de aplicación de BESS de plomo ácido es la instalación de Metlakatla, Alaska (mostrada en Fig. 11) compuesta por baterías plomo ácido de válvula regulada, que opera desde 1997 como control de frecuencia, y ayuda a mejorar la calidad de la energía de la red con una potencia máxima de 1 MW y 1,4 MWh de energía [91]. La instalación más grande del mundo de este tipo está situada en California, EE.UU, que con una capacidad de 40 MWh es capaz de funcionar durante 4 horas a una potencia de 10 MW [92].

### 2.3.2. Baterías de sulfuro de sodio, NaS.

Las baterías de sulfuro de sodio, NaS, son una tecnología con relativa madurez –las primeras investigaciones datan de los años 60– que en la actualidad cuenta con

más de 220 instalaciones repartidas por el mundo, con una potencia total de 316 MW y una capacidad de casi 2000 MWh [93].

La batería NaS está formada (ver Fig. 12) por dos electrodos líquidos, el electrodo positivo de azufre, S, y el negativo de sodio, Na, separados por un electrolito sólido cerámico de beta-alúmina,  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [94, 95].

Normalmente, las celdas de NaS presentan una forma tubular en la cual el sodio se encuentra confinado en una cavidad interior envuelto y aislado por el electrolito [96].

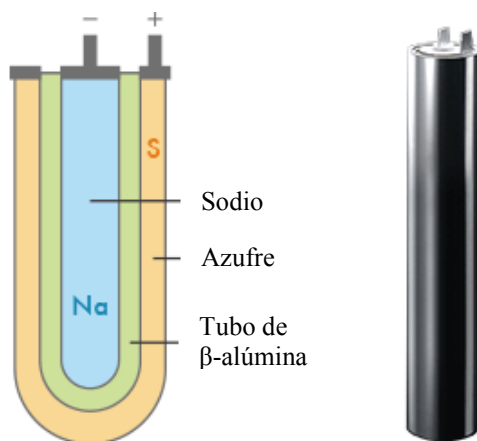


Figura 12. Estructura celda de NaS [95].

La reacción química producida en el interior de la celda es [3]:



El electrolito de beta-alúmina sólo permite el flujo de iones de sodio a través de ella, para que el sodio pueda combinarse con el azufre y formar polisulfuros de sodio, Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>. Este flujo es el que corresponde a la descarga de la batería, mientras que durante la carga se produce el proceso inverso y el polisulfuro de sodio se descompone en iones sodio y azufre [3, 97]. Ambas reacciones se realizan a elevadas temperaturas, 300-350 °C, para que pueda producirse la reacción electroquímica [96] y así conseguir producir una diferencia de potencial aproximada de 2 V [3].

Una alta densidad de energía, 151 kWh/m<sup>3</sup> (aproximadamente 3 veces mayor a las baterías de plomo-ácido) y un rendimiento muy alto del 85% que junto con una muy alta durabilidad son sus principales ventajas [98, 99]. Otras características importantes de las baterías NaS es que presentan un ciclo de vida aproximado de 2500 ciclos [3], su mantenimiento es bajo, su autodescarga prácticamente nula, y el 99% de sus componentes son reciclables [24]. La vida de las baterías depende de la

profundidad de descarga,  $DoD^{16}$ , el número de ciclos de carga-descarga [99], y algunos modelos pueden descargar su energía a potencia nominal durante 7-8 horas [94, 100].

La principal desventaja es la necesidad de calentadores eléctricos, que son utilizados para llegar a la temperatura de funcionamiento inicial, y su mantenimiento durante los períodos de espera (en funcionamiento la temperatura se mantiene por efecto Joule), y que reducen el rendimiento [94]. Además el coste es alto, según [3] 1800€/kW y 300€/kWh y existen preocupaciones por los problemas de seguridad que pueden aparecer a causa de la alta temperatura de funcionamiento [101].



Figura 13. Vista de instalación de baterías NaS, Aomori (Japón) [102].

Las propiedades de las baterías NaS hacen que sean válidas para aplicaciones de calidad de la energía, fuentes de alimentación de emergencia y para estabilizar la energía procedente de fuentes renovables intermitentes como instalaciones eólicas o fotovoltaicas [103]. La instalación más grande existente con tecnología de NaS se encuentra en Aomori, Japón (Fig. 13) y con una potencia y capacidad de 34 MW/245 MWh, sirve de apoyo a un parque eólico [102].

### 2.3.3. Baterías de níquel cadmio, NiCd.

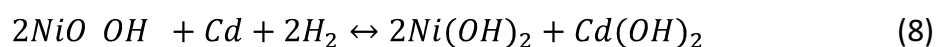
Las baterías de níquel-cadmio, NiCd, se llevan desarrollando desde 1950, por lo que es una tecnología altamente implantada y las convierte, junto con las baterías de

<sup>16</sup> Siglas en inglés de *Depth of Discharge*. Se define como la cantidad de energía, en %, que se descarga en cada ciclo de una batería.

plomo-ácido, en los sistemas de almacenamiento por baterías de mayor madurez [3, 24].

Las baterías de NiCd están compuestas principalmente por dos electrodos de níquel y cadmio, un separador y un electrolito alcalino, normalmente hidróxido de potasio, KOH [96]. El electrodo positivo está formado de hidróxido de níquel,  $\text{Ni(OH)}_2$ , mientras que el electrodo negativo es de hidróxido de cadmio,  $\text{Cd(OH)}_2$ , ambos se encuentran laminados en forma de espiral y aislados mediante una membrana porosa separadora [3, 104].

La reacción química [3] producida es:



El  $\text{NiO(OH)}$  se deposita en el electrodo positivo y el Cd en el electrodo negativo durante el período de carga; mientras que durante el ciclo de descarga son el  $\text{Ni(OH)}_2$  y el  $\text{Cd(OH)}_2$  las sustancias activas en los electrodos positivo y negativo, respectivamente [96].

Las baterías de níquel-cadmio son una buena alternativa a las baterías de plomo-ácido. Son más robustas, y presentan una vida útil mayor en aplicaciones estacionarias, alrededor de 2000-3500 ciclos, según [3, 96], aunque se debe tener presente que el ciclo de vida es muy variable ya que depende directamente de la profundidad de descarga, DoD.

Entre las principales ventajas de las baterías de Ni-Cd se pueden destacar su buena densidad de potencia y su alta densidad de energía, 50-75 Wh/kg [3]; así como una gran fiabilidad y muy bajas necesidades de mantenimiento [90]. Además pueden inyectar a la red eléctrica su potencia nominal durante 2 h [96].

Otras ventajas de las baterías Ni-Cd, respecto de las Pb-ácido, es que presentan una mayor vida útil son más robustas, y no se ven tan afectadas por variaciones de temperatura; todo ello les permite ser empleadas en múltiples aplicaciones de almacenamiento de alta potencia [105].

El principal inconveniente de las baterías de Ni-Cd es su relativamente elevado coste, en torno a los 800 €/kWh [3] (10 veces mayor a las baterías de plomo ácido [106]) el cual es debido a su caro proceso de fabricación y a la necesidad de reciclaje, lo que ha provocado un reducido éxito en el mercado. La obligación de reciclaje de al menos el 75% de sus componentes, impuesta por la Unión Europea desde 2003 [24], es motivada por la presencia de metales pesados en estas baterías, níquel y cadmio, y que son altamente tóxicos para el ser humano y el medio ambiente [3]. Otro problema de los acumuladores Ni-Cd es que sufren el llamado



"efecto memoria", por el cual las baterías sólo dispondrán de su capacidad máxima tras varios ciclos completos de carga-descarga [3].

Este tipo de baterías se encuentran disponibles comercialmente en forma sellada y húmeda; tipo más ampliamente usado para aplicaciones [24].



Figura 14. Vista de instalación con baterías de Ni-Cd, Alaska [105].

Un ejemplo de almacenamiento por baterías Ni-Cd, para cubrir cortos tiempos por falta de suministro eléctrico de los generadores, es la planta instalada en la ciudad de Fairbanks, Alaska (Fig. 14), la cual es capaz de proporcionar 27 MW de potencia nominal durante 15 minutos [90, 105] y 40 MW durante 7 minutos. Esta instalación es considerada una "isla eléctrica", siendo la de mayor potencia con baterías Ni-Cd del mundo [3].

#### 2.3.4. Baterías de ion litio, Li-ion.

Las primeras baterías de litio datan de la década de los 60, pero se basaban en litio metálico y no eran recargables. A partir de los años 80, con la incorporación del ánodo de grafito por *Bell Labs*, comienza el desarrollo de las baterías de ión litio, pero no fue hasta el año 1990 cuando las primeras baterías de ión litio, producidas por *Sony*, pudieron ser comercializadas [3]. Desde entonces, el campo de la investigación ha hecho posible su desarrollo y evolución logrando grandes mejoras.

Las baterías de ión litio están constituidas por dos electrodos, en los cuales el ánodo está formado por capas de carbono grafitico y el cátodo es un óxido metálico como el  $\text{LiCoO}_2$  ó el  $\text{LiMnO}_2$ . Los electrodos se encuentran sumergidos en un electrolito formado, generalmente, por una sustancia orgánica líquida, habitualmente carbonatos orgánicos, en la que se encuentran disueltas diversas sales de litio como el  $\text{LiClO}_4$  ó el  $\text{LiPF}_6$ . Al mismo tiempo, estos electrodos se encuentran aislados y separados por una membrana porosa de polipropileno o polietileno que permite la circulación de los iones de litio [3, 24, 107].

Durante los períodos de carga, los iones de litio,  $\text{Li}^+$ , fluyen por el electrolito desde el electrodo positivo de  $\text{LiCoO}_2$  al electrodo negativo de carbono grafitico [108, 109]; mientras que durante los ciclos de descarga de la batería se realiza idéntico proceso de manera inversa.

Las baterías de Li-ion se caracterizan por su alta densidad de energía, 170-300 kWh/m<sup>3</sup>, elevada energía específica, 75-200 Wh/kg y muy alta vida útil con hasta 10.000 ciclos [3, 109]. Su capacidad de carga y descarga es muy rápida, consiguiendo alcanzar el 90% de la potencia nominal en aproximadamente 200 ms [110, 111]. Estas propiedades hacen de ellas una óptima tecnología para ser aplicadas en instalaciones donde el peso y el tiempo de respuesta sean cruciales [24].

Las principales desventajas de las baterías de ión de litio son que su ciclo de vida depende directamente de la profundidad de descarga, lo que implica que no sean el tipo de batería más adecuada en aplicaciones donde sea necesaria su descarga total. Por otro lado, y debido a su alta fragilidad, se requiere de una gestión y control continuos tanto de la tensión como de la temperatura de funcionamiento, así como de sus circuitos de protección [50]. También existen dudas en cuanto a la seguridad y sobre el medio ambiente, debidas al uso de electrolitos orgánicos inflamables en su constitución [24]. Con todo ello, la principal desventaja sigue siendo su alto coste, que a pesar de los intensos trabajos de investigación existentes para disminuir los costes de fabricación, éste sigue siendo superior a los 500 €/kWh, en su mayoría derivados del precio del embalaje y de las protecciones frente a sobrecarga de sus circuitos internos [3].

Existe un amplio campo de aplicaciones para las baterías Li-ion, desde pequeñas aplicaciones de baja potencia para dispositivos móviles hasta dispositivos de media potencia, como son los vehículos eléctricos, e incluso para instalaciones de alta potencia como almacenamiento de energía estacionaria [24, 108].

En este sentido, actualmente existe un enorme interés en el desarrollo y mejora de las baterías de ión litio y multitud de compañías dedican tiempo y grandes recursos en su investigación, con el fin de desarrollar materiales innovadores que mejoren sus prestaciones [109, 112, 113]



Figura 15. Vista de un contenedor de baterías de ion litio [114].

La empresa *Saft* es un claro ejemplo de los avances en baterías de última generación y pretende instalar, durante 2015, un almacenamiento de energía BESS con baterías de ión-litio en la isla de Kauai, en el archipiélago de Hawaii, EEUU. El sistema constará de 8 contenedores (como el mostrado en Fig. 15), cada uno de los cuales contiene 4.060 pilas envasadas en 290 módulos. Las ocho unidades juntas proporcionarán 6 MW y 4,6 MWh. Con esta instalación se conseguirá energía para estabilizar la red eléctrica, regular el voltaje de la red de distribución, servir como reserva, proporcionar apoyo de frecuencia durante la pérdida de generación y mitigar las fluctuaciones intermitentes que se pueden producir con fuentes de energía renovables [115].

## 2.4. Comparativa de las tecnologías de almacenamiento.

En este apartado se realiza una comparativa de las tecnologías de almacenamiento vistas en el Capítulo 2, analizando sus ventajas e inconvenientes más importantes (Tabla 1). Las baterías de flujo se explican detallada y extensamente en el Capítulo 3.

Tecnologías	Ventajas	Inconvenientes
<b>Bombeo hidráulico, PHS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Tecnología madura.</li> <li>✓ Larga vida útil.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Elevados tiempo de construcción y amortización.</li> <li>✓ Requiere de lugares especiales para su instalación.</li> </ul>



(Continuación Tabla 1)		
Tecnologías	Ventajas	Inconvenientes
<b>Aire comprimido, CAES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Larga vida útil.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Necesidad de lugares especiales para comprimir y almacenar el aire.</li> <li>✓ Elevados costes de inversión.</li> <li>✓ Consumo de gas.</li> <li>✓ Elevado tiempo de construcción.</li> </ul>
<b>Energía térmica, TES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Alta potencia y capacidad de energía.</li> <li>✓ Tiempo de almacenamiento, horas.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Elevados costes de inversión.</li> </ul>
<b>Volantes de inercia, FES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Alto ciclo de vida.</li> <li>✓ Elevado rendimiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Alto coste.</li> <li>✓ Elevada auto-descarga.</li> </ul>
<b>Supercondensadores, SCES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Bajo coste.</li> <li>✓ Larga vida útil.</li> <li>✓ Baja auto-descarga.</li> <li>✓ Rendimiento medio.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Baja densidad de energía.</li> </ul>
<b>Superconductores, SMES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Alto rendimiento.</li> <li>✓ Ciclos de carga-descarga ilimitados.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Tecnología poco madura.</li> <li>✓ Bajo tiempo de almacenamiento.</li> <li>✓ Coste elevado.</li> <li>✓ Necesario equipo de refrigeración.</li> </ul>
<b>Celdas combustible, FC-HES</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Larga vida útil.</li> <li>✓ Reducido mantenimiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Elevado coste.</li> <li>✓ Bajo rendimiento.</li> </ul>

(Continuación Tabla 1)		
Tecnologías	Ventajas	Inconvenientes
<b>Baterías Pb-ácido</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Tecnología muy madura.</li> <li>✓ Bajo coste.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Vida útil corta.</li> <li>✓ Baja densidad energética.</li> <li>✓ Necesidad de mantenimiento.</li> <li>✓ Efectos nocivos para el medio ambiente.</li> </ul>
<b>Baterías NaS</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Rendimiento muy alto.</li> <li>✓ Elevada vida útil.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Alto coste.</li> <li>✓ Necesario aporte de calor.</li> </ul>
<b>Baterías Ni-Cd</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Tecnología madura.</li> <li>✓ Bajo coste (aunque mayor que Pb-ácido).</li> <li>✓ Baja auto-descarga.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Baja tensión por celda.</li> <li>✓ Baja vida útil.</li> <li>✓ Bajo rendimiento ante variaciones de temperatura.</li> <li>✓ Componentes tóxicos (Ni y Cd).</li> </ul>
<b>Baterías Li-ion</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Alta densidad de potencia y energía.</li> <li>✓ Alta rendimiento.</li> <li>✓ Larga vida útil.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Coste elevado.</li> <li>✓ Control de temperatura de funcionamiento.</li> </ul>
<b>Baterías de flujo, FBES</b> (ver Capítulo 3)	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Rendimiento medio-alto.</li> <li>✓ Elevado ciclismo y vida útil.</li> <li>✓ No sufren auto-descarga.</li> <li>✓ Gran flexibilidad y casi nulo mantenimiento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Tecnología poco madura.</li> <li>✓ Coste elevado.</li> <li>✓ Baja densidad de energía</li> </ul>

Tabla 1. Ventajas e inconvenientes de los ESS (Fuente propia).

## CAPÍTULO 3.

### Almacenamiento de energía en baterías de flujo.

---

#### 3.1. Introducción.

Los sistemas de almacenamiento de energía por baterías de flujo, FBES<sup>17</sup>, están constituidos por un tipo de baterías en las que tanto el electrolito como todas las sustancias químicas reactivas (parejas redox) que las conforman se encuentran en estado líquido [11].

El inicio de las baterías de flujo es relativamente reciente, comenzaron a desarrollarse a principios de la década de 1970 [116]. Su tecnología se asemeja a las celdas de combustible, en cuanto a la disponibilidad ilimitada de los reactivos. También, tienen características comunes con las baterías electroquímicas convencionales, al producirse reacciones químicas reversibles. Estas reacciones de reducción-oxidación mediante pares redox son las que permiten realizar los ciclos de carga-descarga.

La batería de flujo está formada por un reactor, también llamado pila, en la que se produce la conversión de la energía química en energía eléctrica y viceversa, y por dos tanques donde se almacena la energía en forma de electrolitos, en los que se encuentran disueltos los elementos electroactivos. Estos elementos son impulsados hasta la pila mediante bombas.

Las FBES presentan como principal característica que su capacidad de almacenamiento de energía es ilimitada, puesto que depende directamente del volumen de electrolito confinado en los tanques; ahora bien, la potencia sí es delimitada, impuesta por el reactor. Es en el propio reactor por donde fluye el electrolito en su totalidad, en contraposición a las pilas de combustible, en las cuales el electrolito no fluye sino que se encuentra encerrado dentro del mismo [3].

Las mayores ventajas de esta tecnología de almacenamiento son sus bajos costes de mantenimiento, larga vida útil, elevada fiabilidad de operación y gran flexibilidad en el diseño de la instalación [117].

La gran mayoría de baterías de flujo desarrolladas y/o que se encuentran disponibles comercialmente se presentan en forma bipolar, lo que permite conseguir cómodamente la potencia y energía requeridas por cada aplicación mediante múltiples combinaciones.

---

<sup>17</sup> siglas en inglés de *Flow Battery Energy Storage*.

Todos los componentes que integran las baterías de flujo, electrolito, membrana separadora y los materiales del reactor principalmente, están en constante evolución y desarrollo gracias a las numerosas investigaciones en este campo, lo que hace prever grandes mejoras en sus propiedades durante los próximos años.

### 3.2. Funcionamiento, estructura y características.

Las baterías de flujo son un tipo de batería reversible capaz de almacenar energía mediante un proceso electroquímico.

Están formadas principalmente por dos tanques, dos bombas y un reactor, (ver Fig. 16) y su funcionamiento consiste, básicamente, en bombear diferentes sustancias químicas contenidas en tanques hasta el reactor, donde se producen las reacciones químicas que generarán electricidad.

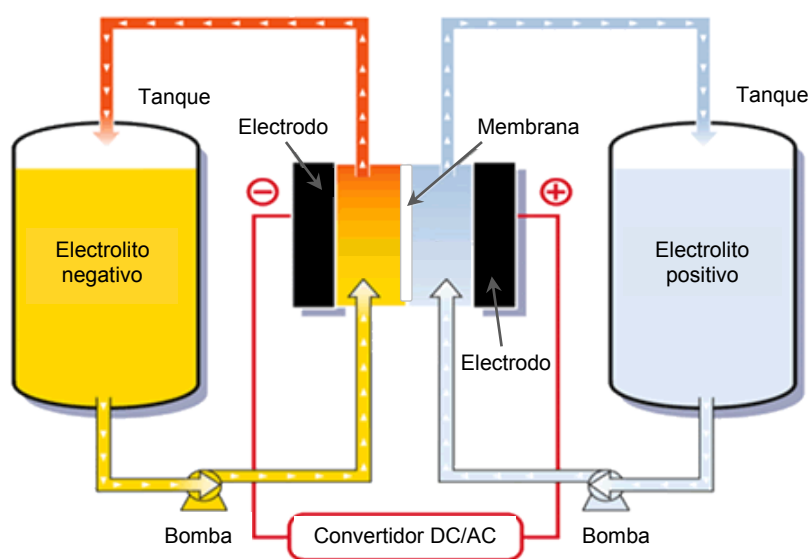


Figura 16. Esquema de una batería de flujo [118].

El reactor es la parte principal de la batería de flujo y está formado por múltiples celdas individuales donde se producen las reacciones redox, por las cuales fluyen los electrolitos (Fig. 17). Los electrolitos están formados por elementos químicos electroactivos como el hierro, cromo, bromo o vanadio –que dan lugar a los diferentes tipos de baterías de flujo existentes– mezclados en una disolución de ácido sulfúrico, bromhídrico o clorhídrico [117].

Las reacciones generales reversibles producidas en las celdas tras el paso de los electrolitos pueden ser descritas como:



que son la reacciones de carga-descarga localizadas en los electrodos negativo y positivo, respectivamente [119].

En el interior de cada celda se encuentran los electrodos y la membrana separadora, que aísla los electrodos y permite el paso y la transferencia de las cargas (ver Fig. 18). Esta membrana de intercambio de iones, IEM<sup>18</sup>, puede ser catiónica o aniónica en función del tipo de ion que fluya a través de ella. Normalmente es catiónica debido a la transferencia de H<sup>+</sup>, y es un elemento fundamental en la vida útil del reactor y la batería [3].

Otro componente clave del reactor son los electrodos, que son porosos, y están formados principalmente por carbono, grafito y compuestos derivados de estos, tales como: fieltro de grafito, composites de grafito, carbón activo o nanotubos de carbono. El empleo de estos materiales –el más usado es el electrodo de carbón activo debido a su bajo coste– es debido a su elevada estabilidad frente a electrolitos altamente oxidantes como el vanadio [120, 121].

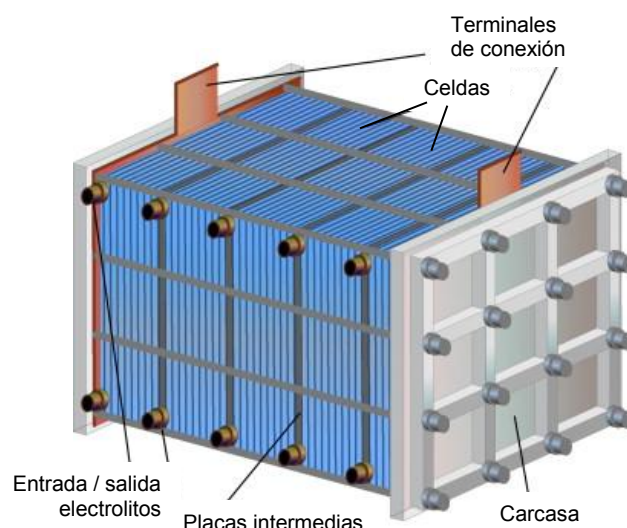


Figura 17. Diagrama del reactor de una batería de flujo [121].

Dado que el voltaje de una sola celda es muy bajo, entre 1 y 2 V, se conectan en serie varias de ellas para poder alcanzar tensiones más elevadas, del orden de 40 a

<sup>18</sup> Siglas en inglés de *Ion-Exchange Membrane*.

60 V. Para realizar el conexionado en serie entre ellas se emplean placas bipolares, de modo similar al diseño usado en las celdas de combustible [121]. Existen dos métodos o diseños para alimentar y conectar las celdas con las disoluciones electrolíticas: “flujo por” (*flow-by*) y “flujo a través de” (*flow-through*). En el *flow-by* las placas bipolares están provistas de canales de flujo que permiten a los electrolitos ser distribuidos longitudinalmente *fluyendo por* ellas hacia los electrodos. Mientras tanto, en el diseño *flow-through* no existen canales de flujo en las placas y los electrolitos se filtran transversalmente *fluyendo a través* de éstas [116, 121].

Otro dispositivo que puede integrar los FBES es el convertidor DC/AC y AC/DC, cuya instalación es necesaria en los sistemas conectados a la red alterna [121].

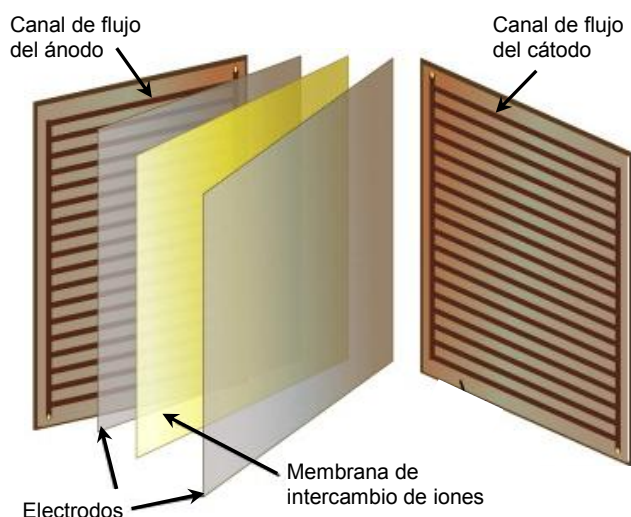


Figura 18. Diagrama esquemático de la celda de una batería de flujo [121].

Una de las ventajas de las baterías de flujo es su rápido tiempo de respuesta, del orden de milisegundos. De este modo, ante una demanda de energía, se consigue entregar potencia a la red de manera inmediata sin ser necesario un sistema de almacenamiento auxiliar. Estas baterías además pueden ser descargadas completamente y admiten sobrecargas de hasta un 400% durante 10 s, sin sufrir daños [121].

La temperatura de la célula puede ser fácilmente controlada mediante la regulación del flujo de electrolito, al igual que el estado de carga puede ser controlado mediante el voltaje de la batería, ambas características permiten operar a las células en las condiciones óptimas y con la máxima eficiencia [122]. Las descargas muy profundas son viables, ya que no afectan a la morfología de los componentes de las celdas; como los electrolitos del cátodo y ánodo se almacenan en diferentes tanques externos no se produce el fenómeno de auto-descarga y, por

tanto, las baterías pueden quedar completamente descargadas durante largos períodos de tiempo sin efectos nocivos [121].

Otras importantes ventajas con respecto a las baterías convencionales son su elevado número de ciclos de vida útil –mayores a 20.000 en las baterías de vanadio, incluso, según [121], se han logrado alcanzar hasta 270.000 ciclos de carga-descarga–; y su gran flexibilidad debida a la total independencia entre la potencia y la energía a suministrar. Esto es gracias a que la energía viene determinada por el tamaño de los tanques de almacenamiento –que permiten una capacidad prácticamente ilimitada– y por la cantidad y concentración de los reactivos almacenados en ellos [116, 117].

El problema de la solubilidad de los reactivos en el electrolito soporte puede ser importante. La densidad de energía viene determinada por la concentración de especies disueltas, y a su vez, la concentración máxima está limitada por la solubilidad del reactivo menos soluble. Estos límites en la concentración reducen la densidad de energía y la densidad de potencia de la batería. Por otro lado, la solubilidad depende directamente de la temperatura, por este motivo las baterías de flujo están diseñadas para funcionar entre 10 y 50 °C, ya que fuera de este rango de temperaturas se produciría una disminución de la solubilidad. Esto puede provocar la precipitación de las especies reactivas o productos en el electrodo poroso, que implicaría en una pérdida sustancial del rendimiento energético de la batería [119].

La densidad de potencia y energía de los FBES son bajos, en comparación con otras tecnologías, y tienen pérdidas por corrientes de derivación producidas en el fluido a lo largo de las conducciones, que son causadas por la propia conductividad de los electrolitos [119, 121]. Estas pérdidas son reducidas y no afectan en gran medida al rendimiento de la batería, que es elevado y se encuentra entre el 70 y 80% [11, 121]. Por otro lado, las disoluciones electrolíticas están formadas por ácidos, por lo que todos los materiales en contacto con las disoluciones (tanques, conductos, bombas y reactor) deben ser resistentes a la corrosión. Para evitar que ésta se produzca, se emplean habitualmente materiales plásticos como el polietileno y el caucho [117, 121]. Otro problema asociado a la presencia de sustancias ácidas es la posible fuga en los tanques o conducciones, que puede provocar daños medioambientales y a las personas. Este peligro puede evitarse con mantenimiento e inspecciones de las instalaciones.

Esta tecnología de almacenamiento es idónea para muy diversas aplicaciones: apoyar y estabilizar la potencia de las fuentes renovables intermitentes, compensar huecos de tensión de la red, y como fuentes de alimentación en sistemas de emergencia y uso en aplicaciones estacionarias [123].

Los sistemas FBES no ha conseguido un avance real a día de hoy y se requieren programas de inversión en I+D para alcanzar una plena actividad comercial [124]. En los próximos 5 años, según [121], se espera la irrupción en el mercado de una nueva generación de baterías de flujo que ofrecerá mayor ciclo de vida y costes más reducidos. Además, mejoras de los electrolitos pueden ampliar el rango de temperatura de operación y el desarrollo de electrodos basados en nanoestructuras de carbono prometen obtener una mayor superficie electroactiva y, por tanto, un aumento de la densidad de corriente de las baterías.

### 3.3. Tipos de batería de flujo redox.

En esta sección se presentan los diferentes tipos de baterías de flujo, FBES, más representativos que existen en la actualidad: hierro-cromo, bromo-polisulfuro, vanadio-bromo, zinc-bromo y vanadio-vanadio; así como las principales características y propiedades de cada una de ellas.

#### 3.3.1. Hierro – cromo, Fe/Cr.

El inicio del desarrollo de las baterías de flujo data de 1970, cuando la NASA consiguió implementar un sistema de baterías de hierro-cromo, Fe/Cr, con almacenamiento de hasta 13 kWh y potencia de 1 kW, que servía de apoyo a un parque fotovoltaico [125, 126].

Este tipo de batería Fe/Cr está constituida por un electrodo positivo, por el cual fluye un electrolito en forma de solución acuosa de iones de hierro, pareja redox  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ; mientras que en el electrodo negativo se encuentra otro electrolito formado por una mezcla de iones de cromo en disolución, par redox  $Cr^{2+}/Cr^{3+}$ . Ambos pares reactivos se encuentran disueltos en una disolución, generalmente de ácido clorhídrico, que actúa como electrolito soporte [117].

A continuación, se describen las reacciones de transferencia de carga de los electrodos positivo y negativo, respectivamente [119]:



Durante la descarga se producen idénticas reacciones pero en sentido inverso.

La gran mayoría de estas baterías están formadas por electrodos de fibra de carbono de muy bajo coste y una membrana de intercambio de iones, IEM, la cual actúa como separador de los pares redox Fe/Cr y como intercambiador de cargas



[119]. Esta membrana impide la mezcla de los iones de hierro y cromo, sólo permitiendo la libre circulación de los iones de hidrógeno y cloro (ver Fig. 19) procedentes del electrolito soporte y completando el circuito eléctrico [117].

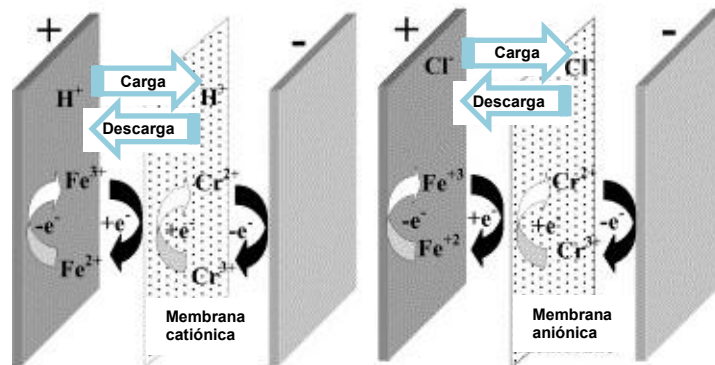


Figura 19. Esquema de transferencia de cargas en batería Fe/Cr [117].

Las mayores desventajas de las baterías Fe-Cr son su baja densidad de energía, 10 Wh/l, su tensión en circuito abierto inferior a 1,2 V, la elevada probabilidad de aparición de contaminación cruzada entre el hierro y el cromo, y su bajo rendimiento (del 70% aproximadamente) [117, 119]. Existen numerosos estudios para mejorar las propiedades de estas baterías, en uno de ellos [127], se asegura haber logrado, mediante la incorporación de fibras de carbono y boro en los electrodos, un rendimiento cercano al 95%. Los estudios estiman que quizá en poco tiempo esta desventaja podría ser resuelta.



Figura 20. Vista instalación baterías de Fe/Cr, California, EE.UU [128].

En California, EE.UU, se encuentra la instalación más grande hasta la fecha de almacenamiento con baterías de hierro-cromo (Fig. 20), con capacidad para

suministrar hasta 1 MWh y alcanzar una potencia nominal de 25 kW durante un período de 4h. Esta instalación está situada junto a un parque fotovoltaico, al que sirve de apoyo, lo que permite optimizar el sistema en su conjunto [129].

### 3.3.2. Bromo – polisulfuro.

La batería de flujo redox de bromo-polisulfuro fue estudiada y desarrollada por *Regenesys Technology* desde la década de 1990, aunque había sido patentada algunos años antes [130]. Desde entonces, estas baterías han estado en constante evolución y en torno a 1998 se encontraban disponibles comercialmente tres clases en función de su potencia: 5, 20 y 100 kW [131]. Actualmente han quedado relegadas en beneficio, principalmente, de las baterías de vanadio y zinc-bromo, que son las más comercializadas.

Estas baterías están constituidas por bromuro de sodio, NaBr, que actúa como electrolito positivo, y por polisulfuro de sodio,  $\text{NaS}_x^{2-}$ , como electrolito negativo [132]. Durante la carga, en el electrodo positivo, el ion bromo se oxida combinándose entre sí para obtener el ion tribromo:



Simultáneamente, en el electrodo negativo, el azufre presente en forma de anión de polisulfuro se reduce a ion sulfuro durante el ciclo de carga [117, 119]:



Entre las ventajas de las baterías de bromo-polisulfuro se encuentran que los elementos químicos que forman los electrolitos son muy abundantes, tienen un coste medio y son solubles en medios acuosos, lo que permite reducir la cantidad de electrolito utilizada [117, 119].

El rendimiento de estas baterías es bajo, 67%, así como su densidad de energía 25-35 Wh/l y como la tensión alcanzada, 1,2 V aproximadamente, pero cuando se usaron como electrodos carbón activo y composites de poliolefina la tensión aumentó hasta los 2,1 V como consecuencia de la adsorción de bromo en el electrodo de carbón activo [133].

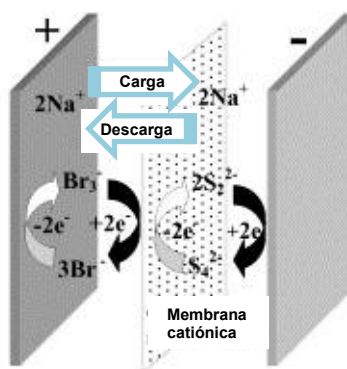


Figura 21. Esquema de transferencia de cargas en batería bromo-polisulfuro [117].

En las baterías de bromo-polisulfuro, la membrana es relativamente diferente al resto de baterías de flujo, puesto que se trata de una membrana selectiva de cationes de sodio. Esta particularidad es necesaria con el fin de evitar que el anión de azufre –presente en el electrodo negativo– pueda reaccionar directamente con el bromo del electrodo positivo, lo que provocaría la total inoperatividad de la pila. En cambio, gracias a la propiedad de esta membrana, sólo se permite el paso de los cationes de sodio, produciendo las reacciones químicas correctas para su adecuado funcionamiento [117].

Los mayores inconvenientes que presentan son la aparición al cabo del tiempo del fenómeno de contaminación cruzada –durante el cual se produce la mezcla de los electrolitos activos– así como la dificultad de mantener el equilibrio entre las concentraciones de electrolitos. Estos problemas podrían derivar en la formación de gases de  $\text{Br}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ , y en la precipitación de azufre en la membrana, lo que acabaría produciendo un daño irreversible en la batería [117, 119].

### 3.3.3. Vanadio – bromo.

Las baterías de vanadio-bromo deben su existencia a las baterías de vanadio-vanadio, ya que aparecen como respuesta a uno de los problemas del uso del vanadio: su baja solubilidad [117, 119].

El inconveniente subyace de la existencia de un límite en la cantidad de vanadio que puede estar almacenado en disolución. Por este motivo, muchos investigadores partícipes en el desarrollo de estas baterías comprobaron que se podría resolver este problema incluyendo iones de halógenos, como el bromo, y conseguir aumentar la solubilidad del vanadio. De hecho, se puede alcanzar hasta el doble de solubilidad, con respecto a las disoluciones de sulfato de vanadio [119, 134]. Teniendo en cuenta que la densidad de energía está relacionada directamente con la cantidad de iones presentes en una disolución, la mejora de la solubilidad (3-4 Molar según [120]) en las baterías vanadio-bromo implica un aumento de su densidad de energía, entre 35 y 70 Wh/l [135].

Otras ventajas con respecto a las baterías de vanadio-vanadio son una mayor diferencia de potencial de 1,3 V [134], una elevada energía específica de casi 50 Wh/kg, la posibilidad de funcionar a bajas temperaturas y un elevado rendimiento próximo al 75% [120].

Las baterías de vanadio están formadas típicamente por electrodos de carbono o materiales basados en grafito, como los composites de polvo de grafito [136, 137]. Como electrolito soporte se emplea una mezcla de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico y bromuro de vanadio, en donde están disueltos los pares redox  $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ ,  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  [120, 135].

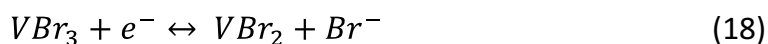
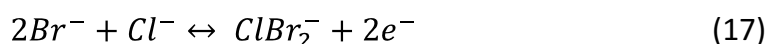
La reacción redox producida durante la carga en el electrodo positivo viene dada por el par redox  $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ , en la cual se realiza la oxidación del bromo:



y al mismo tiempo en el electrodo negativo se produce la reducción del vanadio, de pareja redox  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  la reacción de pareja redox [120, 135]:



Ambas reacciones durante el ciclo de carga también pueden expresarse (ver Fig. 22) por las combinaciones redox  $\text{Cl}^-/\text{ClBr}_2^-$ ,  $\text{VBr}_2/\text{VBr}_3$ , de los electrodos positivo y negativo respectivamente [134]:



Durante la descarga, las reacciones mostradas (15-18) se realizan en sentido inverso.

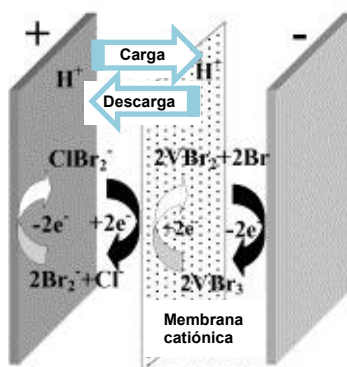


Figura 22. Esquema de transferencia de cargas en batería vanadio-bromo [117].

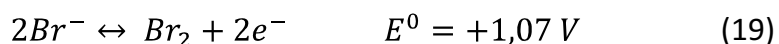
Las mayores desventajas de este tipo de baterías provienen de la posibilidad de contaminación cruzada, como sucede en la mayoría de baterías de flujo (a excepción de las baterías vanadio-vanadio) y del peligro para la salud por la probabilidad de la emisión de vapor de bromo, gas altamente tóxico. Este inconveniente se vio reducido gracias al empleo de *agentes complejantes*<sup>19</sup> de bromo, como el bromuro de tetrabutilamonio y el polietilenglicol, que consiguieron minimizar o incluso eliminar las emisiones de bromo [135].

### 3.3.4. Zinc – bromo.

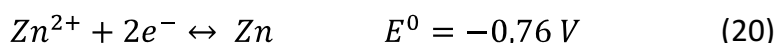
La batería de flujo redox de zinc-bromo ha gozado de gran aceptación dentro de las baterías de flujo, gracias a su relativamente alto voltaje, su buena densidad de energía, la abundancia y bajo coste de sus reactantes, y su alto grado de reversibilidad [117, 138].

La composición de las baterías de zinc-bromo es muy similar a cualquier batería de flujo, estando formada por disoluciones electrolíticas en fase acuosa donde fluyen los elementos reactivos desde los depósitos de almacenamiento hasta la celda o pila. Es en la celda, formada por dos electrodos, donde se producen las reacciones electroquímicas reversibles [117].

El par redox  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  es empleado en el electrodo positivo durante la carga:



mientras que la pareja  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  es la utilizada en el electrodo negativo:



Ambas reacciones reversibles, ecuaciones (19, 20), [139], se producen en sentido inverso durante el ciclo de descarga.

A pesar de su buena densidad de potencia con respecto al resto de baterías de flujo, 39 Wh/l, ésta es demasiado baja para aplicaciones de alta potencia [138]. Sin embargo, puede ser mejorada modificando la composición del electrodo positivo mediante el empleo de nanotubos de carbono. El problema de este material es que resulta demasiado costoso, por tanto, se puede emplear como alternativa el carbón activo, el cual presenta unos costes asequibles con alta actividad y reversibilidad de la reacción  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ , por todo ello, el carbón activo es el material generalmente empleado en el electrodo positivo [140]. Para optimizar su uso, se desarrolló y empleó por primera vez para las baterías de zinc-bromo la membrana

<sup>19</sup> Anión o molécula que se une a un átomo de un metal para formar un ion complejo.

recubierta de carbono, CCM<sup>20</sup> (ver Fig. 23). La incorporación de esta membrana microporosa –además de funcionar como separador entre los electrodos y como barrera para evitar la reducción del Br<sub>2</sub> en el electrodo de zinc– tiene como consecuencia la reducción de la resistencia interna y la disminución de la distancia de transporte iónico de la celda, lo que conjuntamente produce una mayor densidad de corriente y, por tanto, una mayor densidad de potencia [139].

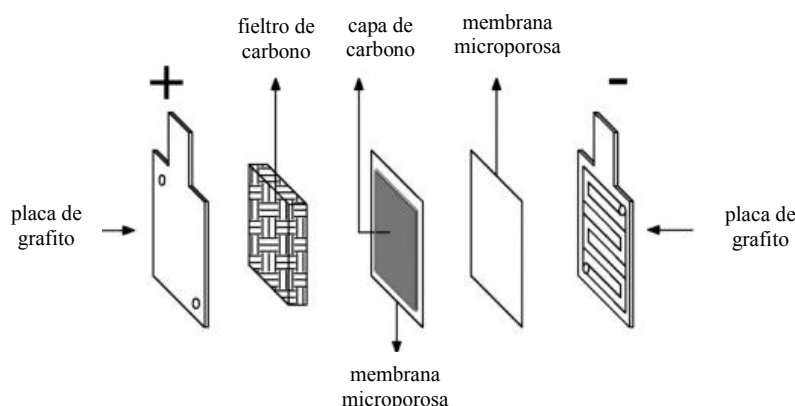


Figura 23. Esquema de composición de la membrana CCM en baterías Zn/Br [139].

Los principales problemas que presentan las baterías Zn/Br son la corrosión de los materiales y la formación de dendritas durante la deposición del zinc en el ciclo de carga, así como el elevado coste de los electrodos. Además hay que añadir su alta tasa de autodescarga y que el par redox Zn/Zn<sup>2+</sup> reacciona más rápido que el par Br/Br<sup>-</sup> lo que puede derivar en polarización de la batería y fallo puntual de la misma [117].

A pesar de estos inconvenientes se ha logrado alcanzar un rendimiento energético de 80%, mediante el uso de electrodos de carbono y membranas microporosas de polipropileno o *Nafion* [141]. Otras ventajas de estas baterías son su funcionamiento con temperaturas de hasta 50 °C sin necesidad de refrigeración y una profundidad de descarga del 100% [142].

<sup>20</sup> siglas en inglés de *Carbon Coated Membrane*.



Figura 24. Vista de batería de Zn-Br [142].

Este tipo de baterías Zn-Br son, junto con las baterías de flujo de vanadio, las que presentan mayor integración y disponibilidad comercial y son óptimas para aplicaciones donde el almacenamiento de energía sea necesario para complementar y servir de apoyo a instalaciones con producción intermitente de potencia [138].

### 3.3.5. Vanadio – vanadio.

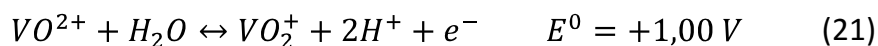
Las baterías de flujo vanadio-vanadio, también llamadas *todo vanadio* o batería redox de vanadio, VRB<sup>21</sup>, es una tecnología de baterías muy reciente que viene siendo ampliamente estudiada y desarrollada desde 1990 por diferentes institutos y universidades, especialmente en China [143].

El vanadio es un elemento químico muy presente en la industria petroquímica, siendo usado como catalizador y aditivo, en el que sus residuos pueden ser reutilizados. Esto lo convierte en un elemento muy abundante y altamente disponible; particularmente en China, donde se dispone del 11,6% de las reservas mundiales [144].

La batería de flujo de vanadio está formada por dos tanques con electrolitos de vanadio disueltos en una solución de ácido sulfúrico. Los pares redox empleados son  $V^{4+}/V^{5+}$   $V^{2+}/V^{3+}$  en los electrodos positivo y negativo, respectivamente, y el intercambio de electrones se produce según las siguientes reacciones:

<sup>21</sup> siglas en inglés de *Vanadium Redox flow Battery*.





durante los ciclos de carga-descarga de la batería [117, 143]. La celda de la batería está constituida –al igual que el resto de baterías de flujo– por dos electrodos de carbono o grafito y por una membrana de intercambio de iones, membrana catiónica, que es la encargada de aislar los electrodos entre sí y evitar la mezcla de los electrolitos activos de vanadio, permitiendo sólo el paso de los protones,  $H^+$ , para realizar el circuito eléctrico (Fig. 25).

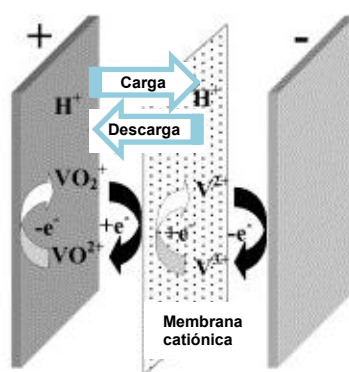


Figura 25. Esquema de transferencia de cargas en batería vanadio-vanadio [117].

Uno de los problemas de estas baterías es la inestabilidad del  $V^{5+}$ . Si bien las especies  $V^{2+}$ ,  $V^{3+}$  y  $V^{4+}$  son altamente estables y solubles en ácido sulfúrico incluso en elevadas concentraciones, el  $V^{5+}$  puede volverse inestable con altas temperaturas y dar lugar a la formación de precipitados insolubles de  $V_2O_5$ , lo que conllevaría una disminución del rendimiento de la batería. Este problema es relativo ya que puede corregirse aumentando la concentración de ácido sulfúrico [116].

La gran diferencia de las baterías de vanadio respecto del resto de baterías de flujo es el uso de un único metal, vanadio, en ambos electrolitos, evitando así el fenómeno de contaminación cruzada y consiguiendo que la vida útil del electrolito sea casi ilimitada [143]. Además, tienen una densidad de energía de 25-35 Wh/l [121, 135] y presentan un menor coste, mayor rendimiento energético y vida útil en comparación con el resto de baterías redox convencionales, lo que permite que estas baterías sean una buena opción para el almacenamiento de energía [143, 145].



**Figura 26. Batería de flujo de vanadio [146].**

Las instalaciones de baterías de vanadio pueden ser de gran escala, con un rango de potencia de kW hasta unos pocos MW [147], y son habitualmente empleadas como almacenamiento estacionario de energía, apoyo a las instalaciones de energía renovable intermitente, nivelación y suavizado de los picos de demanda de la red y como sistemas de alimentación ininterrumpida [121]. Un gran número de instalaciones se encuentra en operación en Japón. La instalación mayor del mundo realizada con baterías de vanadio, 4 MW y 6 MWh, está situada en Hokkaido, Japón, data de 2005 y sirve como almacenamiento de la energía eólica no utilizada del parque eólico del que forma parte [121].

### **3.4. Resumen y comparativa de las baterías de flujo.**

Los diversos tipos de baterías de flujo existentes, y explicados en la sección anterior, presentan diferencias sustanciales entre sí. A continuación se presenta un resumen de las propiedades más importantes que mantienen todas ellas en común:

- Todas las baterías de flujo producen una tensión a circuito abierto muy baja, entre 1 y 2 V, y la misma puede sufrir pequeñas variaciones en función de las condiciones de funcionamiento.
- La mayoría de los sistemas utilizan una membrana catiónica para separar los dos electrolitos y sus electrodos están formados por diferentes composiciones de carbono y grafito.

- En general presentan rendimientos de energía medios-altos de entre 65 y 80%, aunque depende de las condiciones del proceso de carga-descarga y de las características particulares de cada batería.
- Las disoluciones electrolíticas empleadas tienen un tiempo de vida elevado y casi ilimitado en el caso de las baterías de vanadio-vanadio. El ciclismo de la batería –muy elevado en comparación con las baterías convencionales– depende de las celdas, el reactor y de los componentes que los integran, llegando estas a alcanzar incluso más de 20.000 ciclos de carga-descarga.

A continuación, en la Tabla 2, se muestra una comparativa con algunas de las características más representativas de las baterías de flujo presentadas.

Tecnologías	Fe/Cr	Br/Polisulfuro	V/Br	Zn/Br	V/V
Tensión a circuito abierto (V)	1,18	1,4	1,35	1,83	1,26
Membrana	Aniónica o catiónica	Catiónica	Catiónica	Catiónica	Catiónica
Transportador de carga	$\text{Cl}^-$ , $\text{H}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$
Electrolito soporte	Ácido clorhídrico	Ácido sulfúrico	Ácido clorhídrico, ácido bromhídrico	Ácido sulfúrico	Ácido sulfúrico
Electrodos	Fibra de carbono	Carbón activo	Carbono, composites de grafito	Carbón activo, grafito	Grafito fieltro, fibras de grafito
Densidad de energía (Wh/l)	10	20-35	35-70	39	25-35
Temperatura máx. de operación (°C) [117]	30-55	35	45	45-50	50
Ciclos carga-descarga [121, 148]	>2000	3000	3000-5000	2000-3000	>20.000
Rendimiento (%)	70	67	75	80	75-80

Tabla 2. Características de las baterías de flujo (Fuente propia).

## CAPÍTULO 4. Optimización y caso de estudio.

---

### 4.1. Introducción.

En este capítulo se busca conseguir que una planta de baterías de flujo alcance el máximo beneficio económico para cada período de funcionamiento. El modo de operación de las baterías consiste en ser cargadas durante los períodos de precios bajos, horas valle, y descargadas durante los períodos de precios altos, horas pico, de manera análoga al funcionamiento de una planta hidráulica de bombeo. A fin de simular la operación, se utilizará el problema de optimización que se describe en la sección siguiente.

### 4.2. Operación óptima de baterías de flujo.

El problema de optimización se describe mediante las ecuaciones (23)-(30) [149]:

$$\max \sum_{i=1}^n c_i P_{d_i} - c_{a_i} P_{a_i} \quad (23)$$

sujeto a:

$$E_{i+1} = E_i + t \left( \eta_a P_{a_i} - \frac{P_{d_i}}{\eta_d} \right) \quad (24)$$

$$E_1 = E_1^{esp} \quad (25)$$

$$E_{n+1} = E_{n+1}^{esp} \quad (26)$$

$$P_{d_i} \leq \eta_d \frac{E_i}{t} \quad (27)$$

$$P_d^l \leq P_{d_i} \leq P_d^u \quad (28)$$

$$P_a^l \leq P_{a_i} \leq P_a^u \quad (29)$$

$$0 \leq E_i \leq E^u \quad (30)$$

$$\forall \ i = 1, \dots, n$$

donde:

$P_{d_i}$	Potencia descargada en cada período $i$ .
$P_{a_i}$	Potencia almacenada en cada período $i$ .
$c_i$	Precio horario de la energía en el mercado diario.
$c_{a_i}$	Coste horario de la operación de carga de la batería.
$E_i$	Energía almacenada en la batería en cada período $i$ .
$E_1^{esp}, E_{n+1}^{esp}$	Nivel inicial y final de la energía solicitada en la batería, respectivamente.
$\eta_d$	Rendimiento durante la operación de generación-descarga.
$\eta_a$	Rendimiento durante la operación de consumo-carga.
$E^u$	Límite superior de la energía almacenada en la batería.
$P_d^l, P_d^u$	Límite inferior y superior, respectivamente, de la potencia en la batería durante la generación-descarga.
$P_a^l, P_a^u$	Límite inferior y superior, respectivamente, de la potencia en la batería durante el consumo-carga.
$t$	Duración de cada período, $t = 1 \text{ hora}$ .
$n$	Número de períodos horarios.

Mediante la función objetivo (23) se pretende maximizar los beneficios a lo largo de  $n$  períodos, en este caso de estudio se utilizan tres valores:  $n = 24$ ,  $n = 168$  y  $n = 2184$ , números de períodos horarios correspondientes a un día, semana o trimestre, respectivamente. Para los costes de operación de carga de la batería,  $c_{a_i}$ , sólo se consideran los costes de compra de la energía que, en este caso, son iguales al precio de la energía en el mercado diario,  $c_i$ .

La ecuación (24) muestra la energía almacenada. Esta energía, al comienzo de cada período  $i+1$ , es la energía total acumulada durante el período previo  $i$ , más la energía almacenada y menos la energía descargada por la batería durante ese mismo período,  $i+1$ .

Los niveles de energía inicial y final en la batería se muestran en (25) y (26), respectivamente. El valor inicial es conocido puesto que es la energía total almacenada al final del día previo, mientras que el valor final es un valor deseado e impuesto por la instalación. Conviene señalar que al inicio y al final de cada día se solicita que las baterías estén totalmente descargadas:  $E_1^{esp} = E_{n+1}^{esp} = 0 \text{ kWh}$ . Estos valores podrían ser diferentes, pero tras varias simulaciones se pudo comprobar que son los que producen mejor resultado económico.

La máxima potencia de generación o descarga en cada período  $i$  viene delimitada por la energía disponible en ese mismo intervalo (27) y por el límite máximo técnico de operación de la batería (28).

En las ecuaciones (28)-(30) se describen las restricciones máximas y mínimas de potencia funcionando como generador y acumulador, y de la energía almacenada por la batería, respectivamente.

El problema de optimización expuesto anteriormente en las ecuaciones (23)-(30) es implementado en *Matlab* (ver Anexo A), aplicando el método de optimización por puntos interiores, con los datos indicados en el siguiente apartado.

### 4.3. Caso de estudio.

Las baterías de flujo comerciales empleadas en el estudio de esta instalación serán del tipo vanadio-vanadio y zinc-bromo de las compañías *GEC limited* y *RedFlow limited* respectivamente, cuyas características principales se muestran en la Tabla 3 y de manera más detallada en el Anexo B.

Fabricante	Tipo de batería	Potencia	Capacidad	Rendimiento de ciclo cerrado
GEC	Vanadio-vanadio	5 kW	30 kWh	75 %
RedFlow	Zinc-bromo	3 kW	8 kWh	80 %

Tabla 3. Datos baterías comerciales *GEC* y *RedFlow* (Fuente propia).

En el estudio de optimización, se agregan conjuntos de baterías con las características anteriores para conformar una instalación de baterías de flujo con potencia de 100 kW y capacidad de 600 kWh.

Para la realización de este estudio se obtienen los precios horarios de la energía en el Mercado Diario español (OMIE), para un rango de tiempo de 1 año, período comprendido desde el 1 de agosto de 2014 al 31 de julio de 2015 (ver Tabla 4).

Fecha	Hora 1	Hora 2	Hora 3	...	Hora 22	Hora 23	Hora 24
01-ago-14	55,96	47,51	45,14	...	54,87	54,87	47,01
02-ago-14	45,40	44,31	39,66	...	58,40	61,25	58,79
03-ago-14	55,97	49,13	45,35	...	51,50	55,99	48,64
04-ago-14	52,79	44,69	44,53	...	55,97	56,00	49,33
...	...	...	...	...	...	...	...
28-jul-15	61,98	52,54	49,61	...	66,10	66,20	60,10
29-jul-15	61,98	51,60	48,60	...	62,10	62,93	54,72
30-jul-15	49,10	46,79	45,50	...	63,49	63,49	57,10
31-jul-15	55,01	47,87	46,79	...	60,22	60,47	54,71

Tabla 4. Precios horarios de energía en el Mercado Diario (€/MWh) (Fuente: OMIE).

En un primer estudio, se opta por calcular la curva de precios horarios de un día representativo de todo el año. Para ello, se calcula la media aritmética de cada período horario de los 365 días del año, pretendiendo conseguir así la curva de un día tipo (ver Fig. 27). Para comprobar que dicha curva es válida y próxima a la realidad, se calcula su desviación típica y el porcentaje de variación de ésta respecto de la curva de precios.

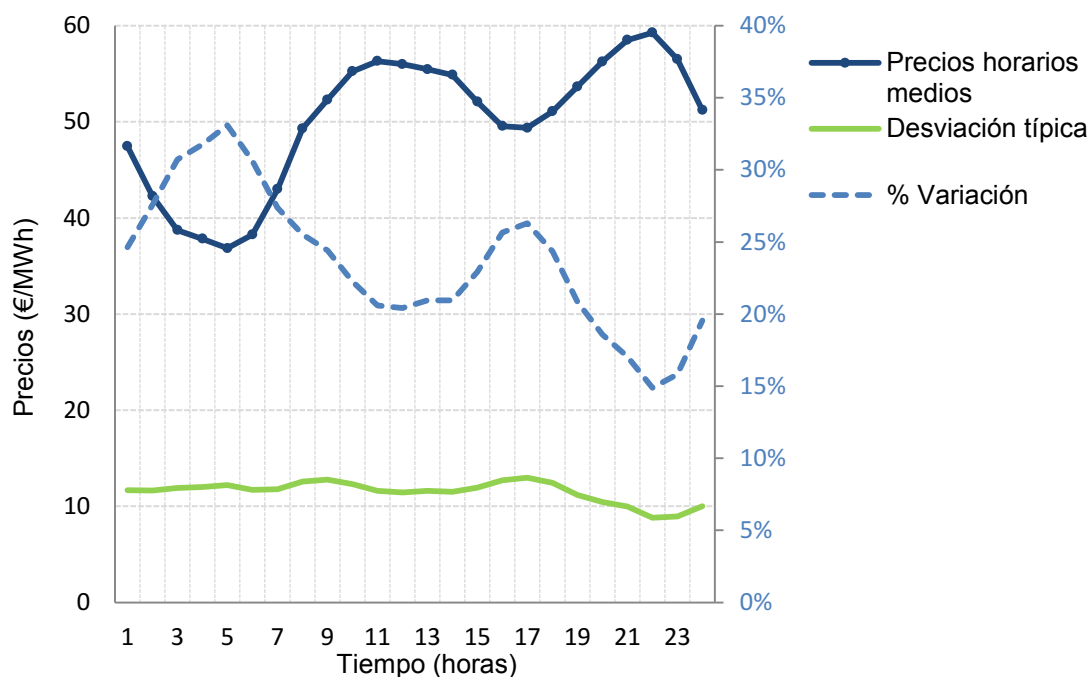


Figura 27. Curva estimada media de precios horarios (Fuente propia).

Como se observa en la Figura 27, la curva de precios horarios medios contiene una elevada variabilidad, que se demuestra a través de su correspondiente desviación típica respecto de los precios medios. Esta variación se encuentra entre el 15% y el 33%, valores de desvío muy elevados e inadmisibles para la obtención de un día tipo. Por este motivo, se prefiere no utilizar dicha curva y se procede a resolver el problema de optimización mediante curvas de precios horarios reales.

A continuación se va a analizar un día real cualquiera para observar el modo de operación óptimo de la instalación en los períodos valle y pico que suceden diariamente.

A partir de las ecuaciones (23)-(30) se obtienen las curvas de operación óptima, mostradas en la Figura 28. En esta gráfica se representan –para el día 15 de abril de 2015– los precios del Mercado Diario (€/MWh), la energía almacenada (kWh) y las curvas de carga y descarga (kW) de la planta de baterías estudiada.



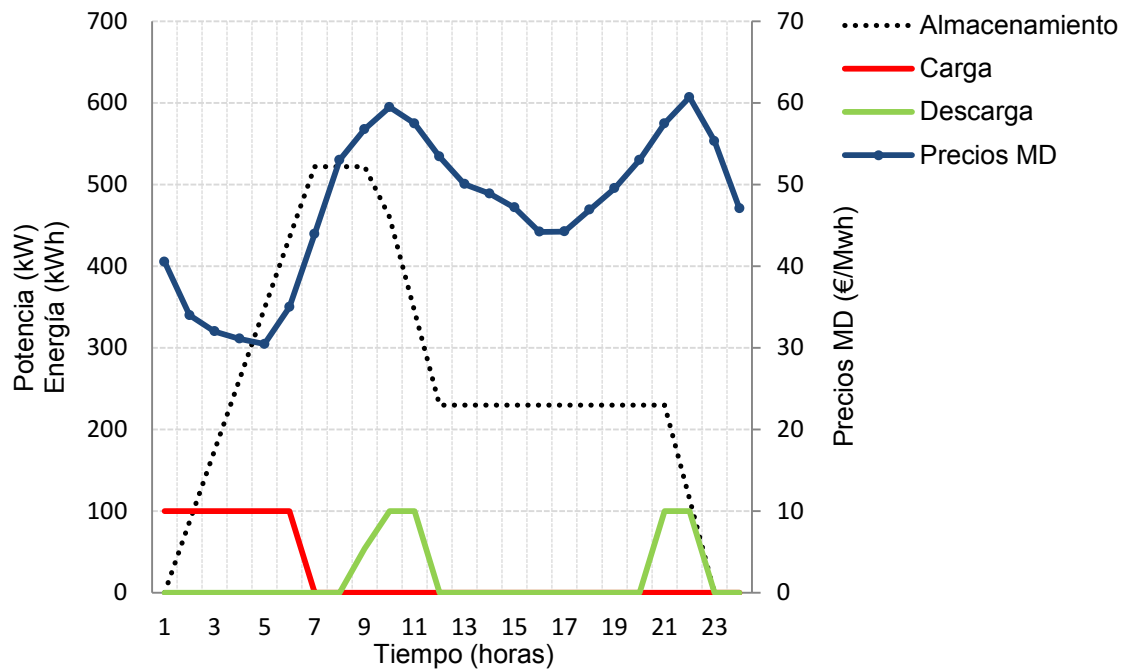


Figura 28 Operación óptima de baterías GEC (Fuente propia).

Durante las primeras horas las baterías comienzan a cargarse, debido a que los precios del mercado son lo suficientemente bajos, período valle, comprando energía entre las horas 1 y 6. Posteriormente, entre las horas 7 y 8, comienzan a subir poco a poco los precios, y las baterías se mantienen en reposo, a la espera de que se alcancen unos precios máximos, período de pico. Uno de estos períodos pico sucede desde el comienzo de la hora 9 hasta el final de la hora 11, donde las baterías venden parte de la energía acumulada y se descargan parcialmente. Después se mantiene nuevamente en reposo hasta el final de la hora 20 a la espera de un nuevo incremento de los precios. Entre las horas 21 y 22, la batería se descarga completamente, vendiendo la energía restante, no realizándose actuación alguna durante las dos últimas horas del día.

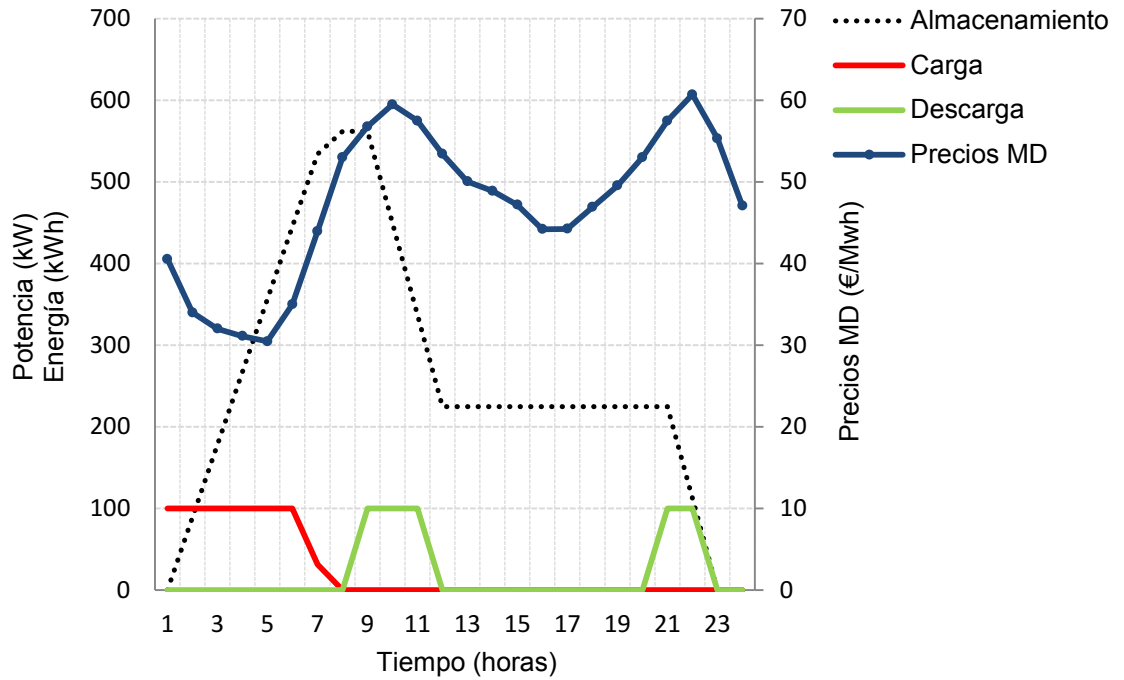


Figura 29. Operación óptima de baterías *RedFlow* (Fuente propia).

De modo análogo ocurre con el funcionamiento de la instalación empleando las baterías de la compañía *RedFlow*. Observando la Figura 29, se aprecia que el modelo de operación óptimo para el día analizado es muy similar al de las baterías comerciales *GEC*. La única diferencia se produce entre las horas 7 y 9, en donde la instalación sólo permanece en reposo durante la hora 8 y, por tanto, es capaz de almacenar más energía. Esta pequeña variación es debida al mejor rendimiento de estas baterías,  $\eta = 80\%$ .

#### 4.4. Comparativa de beneficios y costes de las baterías estudiadas.

Como consecuencia de la variabilidad de los precios diarios, se procede a realizar el estudio de un período temporal más amplio, una semana, para calcular y analizar los máximos beneficios obtenidos por cada tipo de batería. Se busca detectar así si al optimizar un período de varios días las baterías almacenan energía entre días sucesivos, para aumentar la ganancia total.

La semana escogida comprende del 1-7 de febrero de 2015 y el cálculo de los ingresos, costes y beneficios horarios de las baterías *GEC* y *RedFlow* se muestran en las Tablas 5 y 6, respectivamente, y vienen determinados por las ecuaciones:

$$I_i = \sum_{i=1}^n \pi_i P_{di} \quad (31)$$

$$C_i = \sum_{i=1}^n \pi_i P_{ai} \quad (32)$$

$$B_i = \sum_{i=1}^n I_i - C_i \quad (33)$$

siendo  $i = 1, \dots, n$

donde:

- $\pi_i$  Precios del mercado diario en el período  $i$ .
- $P_{di}$  Potencia descargada y vendida en el período  $i$ .
- $P_{ai}$  Potencia almacenada y comprada en el período  $i$ .
- $I_i$  Ingresos generados en cada período  $i$ .
- $C_i$  Costes producidos en el período  $i$ .
- $B_i$  Beneficios en cada período  $i$ .

Fecha	Hora	$\pi_i$ (€/MWh)	$P_{di}$ (kW)	$P_{ai}$ (kW)	$I_i$ (€)	$C_i$ (€)	$B_i$ (€)
1- feb-15	1	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	...	...	...	...	...	...	...
	10	7,88	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	11	10,71	100,00	0,00	1,07	0,00	1,07
	...	...	...	...	...	...	...
2- feb-15	24	41,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	42,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	...	...	...	...	...	...	...
	10	61,33	100,00	0,00	6,13	0,00	6,13
	11	63,89	100,00	0,00	6,39	0,00	6,39
...	...	...	...	...	...	...	...
	24	38,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	41,27	0,00	60,59	0,00	2,50	-2,50
	...	...	...	...	...	...	...
	10	58,7	100,00	0,00	5,87	0,00	5,87
6- feb-15	11	59,99	100,00	0,00	6,00	0,00	6,00
	...	...	...	...	...	...	...
	24	50,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7- feb-15	1	53,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	...	...	...	...	...	...	...
	10	53,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	11	56,62	97,69	0,00	5,53	0,00	5,53
	...	...	...	...	...	...	...
...	24	53,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 5. Beneficios horarios para una semana de las baterías GEC (Fuente propia).

Fecha	Hora	$\pi_i$ (€/MWh)	$P_{di}$ (kW)	$P_{ai}$ (kW)	$I_i$ (€)	$C_i$ (€)	$B_i$ (€)
1- feb-15	1	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	...	...	...	...	...	...	...
	10	10,71	100,00	0,00	1,07	0,00	1,07
	11	10	100,00	0,00	1,00	0,00	1,00
	...	...	...	...	...	...	...
	24	41,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2- feb-15	1	42,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	...	...	...	...	...	...	...
	10	61,33	100,00	0,00	6,13	0,00	6,13
	11	63,89	100,00	0,00	6,39	0,00	6,39
	...	...	...	...	...	...	...
	24	38,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
...	...	...	...	...	...	...	...
6- feb-15	1	41,27	0,00	74,16	0,00	3,06	-3,06
	...	...	...	...	...	...	...
	10	58,7	100,00	0,00	5,87	0,00	5,87
	11	59,99	100,00	0,00	6,00	0,00	6,00
	...	...	...	...	...	...	...
	24	50,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7- feb-15	1	53,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	...	...	...	...	...	...	...
	10	53,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	11	56,62	100,00	0,00	5,66	0,00	5,66
	...	...	...	...	...	...	...
	24	53,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 6. Beneficios horarios para una semana de las baterías *RedFlow* (Fuente propia).

A continuación, ver Tabla 7, se muestra la comparativa entre los ingresos, costes y beneficios totales,  $I_{tot}$ ,  $C_{tot}$ ,  $B_{tot}$ , de ambas baterías a lo largo de la semana. Estos son calculados como la suma de todos los ingresos, costes y beneficios horarios,  $I_i$ ,  $C_i$ ,  $B_i$ , mostrados previamente.

Batería	$I_{tot}$	$C_{tot}$	$B_{tot}$
<i>GEC</i>	206,53 €	120,64 €	85,89 €
<i>RedFlow</i>	237,37 €	143,37 €	94,00 €

Tabla 7. Beneficio semanal de las baterías *GEC* y *RedFlow* (Fuente propia).

Como se puede observar en la semana estudiada, las baterías de la compañía *RedFlow* logran un mejor beneficio total que las baterías *GEC*, siendo un 9,44% mayor.

En la Figura 30 se comprueba que ambas baterías almacenan durante algunos días sucesivos para conseguir una mayor ganancia al final de la semana. Se mantienen cargadas total o parcialmente cuando el día siguiente tiene unos precios pico mayores al día previo. Así venden más cantidad de energía en esos períodos pico y obtienen mayores beneficios. Además, se muestra que las baterías *RedFlow*, en varios períodos horarios, almacenan y/o descargan más energía que las baterías *GEC*. Esto es debido a su mayor rendimiento, el cual les genera mayores ganancias.

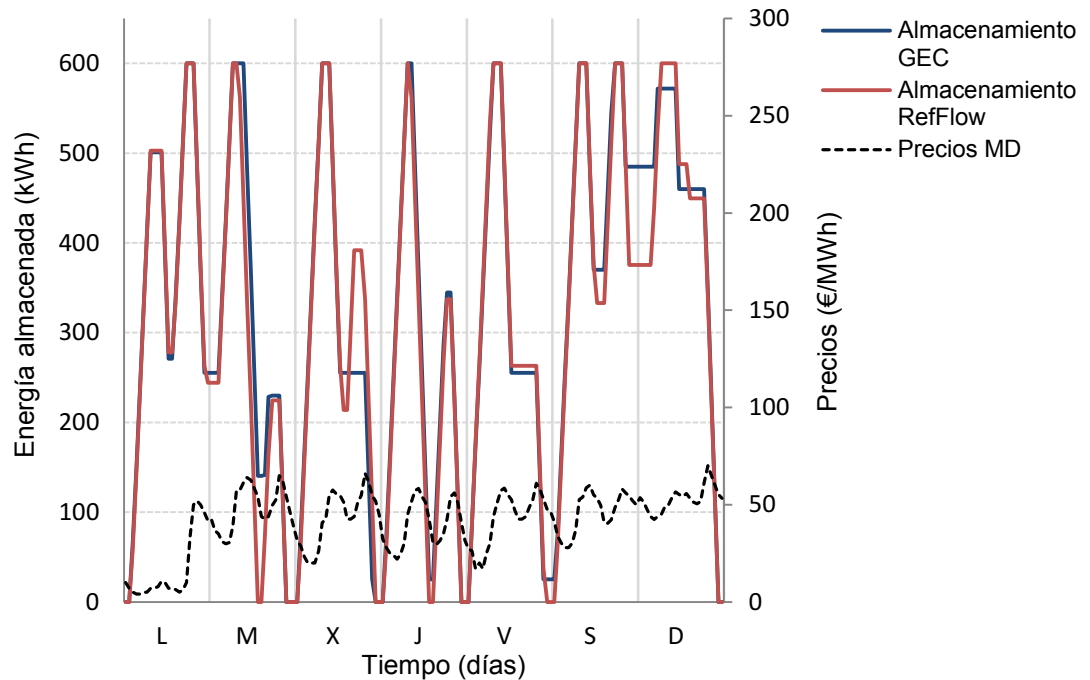


Figura 30. Almacenamiento semanal en baterías *GEC* y *RedFlow* (Fuente propia).

Para poder tener una visión más amplia de los beneficios económicos que se pueden conseguir, y teniendo en cuenta que los estudios previos realizados para períodos cortos de días o semanas, aunque reales, no reflejan si este tipo de instalación es o no rentable económicamente, se procede a calcular y analizar el período anual completo.

Se decide dividir el año considerado en 4 períodos trimestrales (Tabla 8) para observar las diferencias estacionales y poder ofrecer una estimación, lo más próxima a la realidad, de los beneficios anuales de la instalación (Tabla 9).

Período	Batería	$I_{tot}$	$C_{tot}$	$B_{tot}$
1 agosto '14 – 30 octubre '14	<i>GEC</i>	1.987,13 €	1.556,70 €	430,43 €
	<i>RedFlow</i>	2.413,77 €	1.891,63 €	522,14 €
31 octubre '14 – 29 enero '15	<i>GEC</i>	2.401,98 €	1.686,28 €	715,70 €
	<i>RedFlow</i>	2.686,24 €	1.869,37 €	816,87 €
30 enero '15 – 30 abril '15	<i>GEC</i>	2.022,73 €	1.382,18 €	640,55 €
	<i>RedFlow</i>	2.308,27 €	1.582,10 €	726,17 €
1 mayo '15 – 31 julio '15	<i>GEC</i>	1.497,00 €	1.287,32 €	209,68 €
	<i>RedFlow</i>	1.918,48 €	1.635,60 €	282,88 €

Tabla 8. Beneficios trimestrales de las baterías *GEC* y *RedFlow* (Fuente propia).

De la tabla anterior se extrae que las baterías de *RedFlow* obtienen unos mayores beneficios que las baterías *GEC* (como también se indicó anteriormente en el estudio semanal). Además, se puede observar como en el año analizado existen variaciones en las ganancias entre los diferentes períodos trimestrales. Esto indica que en el segundo y tercer período del año existe, en general, una mayor diferencia de precios entre las horas valle y pico, que provoca unos mayores beneficios. En los otros períodos las curvas de precios diarios se mantienen, en general, más planas, consiguiendo unos menores beneficios por la compra y venta de energía.

Batería	$I_{tot}$	$C_{tot}$	$B_{tot}$
<i>GEC</i>	7.908,84 €	5.912,47 €	1.996,37 €
<i>RedFlow</i>	9.326,76 €	6.978,70 €	2.348,06 €

Tabla 9. Beneficios anuales estimados de las baterías *GEC* y *RedFlow* (Fuente propia).

Tipo de batería	Potencia / Capacidad <sup>22</sup>	Rendimiento <sup>22</sup>	Coste unitario <sup>22</sup>	Nº baterías instalación	Coste total instalación
<i>GEC</i>	5 kW / 30 kWh	75 %	15.000 €	20	300.000 €
<i>RedFlow</i>	3 kW / 8 kWh	80 %	6.200 €	75	465.000 €

Tabla 10. Especificaciones y costes de instalación de baterías *GEC* y *RedFlow*. (Datos propios en función de contactos con los fabricantes).

<sup>22</sup> Los costes unitarios mostrados son los precios facilitados por los fabricantes y pueden consultarse en el Anexo B de este documento. Así como el rendimiento, la potencia y capacidad, y el resto de especificaciones de las baterías.

A partir de los resultados de la Tablas 9 y 10 se confirma que las baterías *RedFlow* consiguen mayores ganancias anuales, un 17,62% superior que las baterías *GEC*, pero presentan mayor coste global que las baterías *GEC*. Pero no sólo se debe considerar la ganancia económica en la operación, sino también otros aspectos.

Las baterías comercializadas por *GEC* tienen un rendimiento del 75% y son del tipo vanadio-vanadio, que no presentan el problema de la contaminación cruzada y, por tanto, el tiempo de vida útil del electrolito es ilimitado. Por el contrario, las baterías de la empresa *RedFlow* presentan un menor ciclismo de sus electrolitos, pero un mejor rendimiento de la batería del 80%. Estos aspectos también deben ser valorados en la elección de la batería, puesto que a medio-largo plazo supondrían un incremento de los costes de operación y mantenimiento de la instalación.

Del presente estudio también se concluye que los elevados costes totales de la instalación de baterías (ver Tabla 10) –incluso sin añadir el coste del resto de dispositivos y los costes de operación y mantenimiento necesarios– evidencian que los tiempos de amortización de la inversión serían muy elevados. Por tanto, la instalación de las actuales baterías de flujo para la compra y venta de energía en el mercado diario español sólo sería rentable a muy largo plazo.



## **CAPÍTULO 5.**

### **Conclusiones y trabajos futuros.**

---

#### **5.1. Conclusiones.**

Los sistemas de almacenamiento de energía son importantes ante el aumento, desarrollo, e implantación de fuentes de energía renovable descentralizadas y no completamente controlables. No sólo pueden ser una solución técnica para la gestión de la energía de la red, sino también, pueden aportar un mejor aprovechamiento de los recursos renovables en períodos de sobreproducción. En este sentido, la tecnología de baterías de flujo es una buena opción como sistema de almacenamiento de energía a día de hoy.

Los sistemas de baterías de flujo redox ofrecen una alta potencia y capacidad, elevado tiempo de almacenamiento de energía y un excelente tiempo de respuesta, pudiendo suministrar su potencia en pocos segundos. Estas propiedades son de gran relevancia para su uso tanto en sistemas de gestión de la energía: nivelación de la carga y reducción de los picos de generación eléctrica, como en gestión de la calidad de la red: estabilización de la tensión y la frecuencia.

Las baterías de flujo pueden resultar muy atractivas para la mayoría de aplicaciones estacionarias, gracias a su alto ciclismo, rendimiento y su casi nulo mantenimiento, pudiendo reemplazar a las baterías convencionales en sistemas de alimentación ininterrumpida, SAIs, o ser empleadas en combinación con fuentes de energía renovables, tales como los sistemas de generación de energía fotovoltaica y eólica.

El mayor inconveniente de las baterías de flujo radica en su elevado precio. A partir de los estudios de optimización realizados y los reducidos beneficios anuales obtenidos, se pone de manifiesto que los tiempos de recuperación de la inversión son muy elevados, no haciendo recomendable, a día de hoy, su aplicación como sistema de compra y venta de energía eléctrica.

Sin embargo, las baterías de flujo redox son una tecnología que se encuentra en pleno desarrollo técnico y comercial. Los numerosos trabajos existentes en el campo –que prometen mejoras de sus materiales y propiedades– así como un aumento de su implantación comercial en el mercado, podrían reducir sus costes y hacer viable este tipo de instalación en los próximos años.

## 5.2. Trabajos futuros.

Algunos de los posibles trabajos futuros a partir de los resultados obtenidos de este proyecto podrían ser:

- Complementar el problema de optimización realizado con la participación, además de en el mercado diario, en el mercado intradiario de energía, con el fin de obtener los máximos beneficios económicos a lo largo de un año.
- Proyectar y diseñar la instalación analizada. De este modo, se conseguiría mejorar el presupuesto aquí presentado y la inversión económica total de la instalación y permitiendo, en consecuencia, calcular su rentabilidad real y tiempo de amortización.

## CAPÍTULO 6. Bibliografía.

---

- [1] R. Walawalkar, J. Apt and R. Mancini. Economics of electric energy storage for energy arbitrage and regulation in new york. *Energy Policy* 35(4), pp. 2558-2568. 2007.
- [2] J. N. Baker and A. Collinson. Electrical energy storage at the turn of the millennium. *Power Eng J* 13(3), pp. 107-112. 1999.
- [3] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li and Y. Ding. Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science* 19(3), pp. 291-312. 2009.
- [4] M. A. Kashem and G. Ledwich. Energy requirement for distributed energy resources with battery energy storage for voltage support in three-phase distribution lines. *Electr. Power Syst. Res.* 77(1), pp. 10-23. 2007.
- [5] K. Alanne and A. Saari. Distributed energy generation and sustainable development. *Renewable Sustainable Energy Rev* 10(6), pp. 539-558. 2006.
- [6] M. Korpaas, A. T. Holen and R. Hildrum. Operation and sizing of energy storage for wind power plants in a market system. *Int J Electr Power Energy Syst* 25(8), pp. 599-606. 2003.
- [7] J. Makansi and J. Abboud. Energy Storage—The missing link in the electricity value chain. *Energy Storage Council White Paper* 2002.
- [8] Electricity storage technologies - U.S. Energy Information Administration (EIA) [Online]. Disponible: <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=4310> [Acceso: 21-06-2015].
- [9] J. P. Deane, B. P. Ó Gallachóir and E. J. McKeogh. Techno-economic review of existing and new pumped hydro energy storage plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14(4), pp. 1293-1302. 2010.
- [10] Ning Lu, J. H. Chow and A. A. Desrochers. Pumped-storage hydro-turbine bidding strategies in a competitive electricity market. *Power Systems, IEEE Transactions On* 19(2), pp. 834-841. 2004.

- [11] H. Ibrahim, A. Ilinca and J. Perron. Energy storage systems—characteristics and comparisons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12(5), pp. 1221-1250. 2008.
- [12] UNESA - Central hidroeléctrica de Bombeo [Online]. Disponible: <http://www.unesa.es/sector-electrico/funcionamiento-de-las-centrales-electricas/1342-central-bombeo> [Acceso: 15-02-2015].
- [13] S. Schoenung and C. Burns. Utility energy storage applications studies. *Energy Conversion, IEEE Transactions On* 11(3), pp. 658-665. 1996.
- [14] K. Adams, E. Branche, L. Heng and T. Høltedahl. Renewable energy technologies: Cost analysis series. *International Renewable Energy Agency 1(Hydropower 3/5)*, pp. 1-44. June 2012.
- [15] A. M. Foley, P. G. Leahy, K. Li, E. J. McKeogh and A. P. Morrison. A long-term analysis of pumped hydro storage to firm wind power. *Appl. Energy* (0), .
- [16] B. Multon and J. Ruer. Stocker l'électricité: Oui, c'est indispensable, et c'est possible. *Pourquoi, Où, Comment, Publication ECRIN* 2003.
- [17] Prysmian | La Muela II: un proyecto emblemático en generación de Energías Renovables [Online]. Disponible: <http://www.prysmianclub.es/es/articulo/la-muela-ii-un-proyecto-emblematico-en-generacion-de-energias-renovables> [Acceso: 20-02-2015].
- [18] B. Roberts. Capturing grid power. *Power and Energy Magazine, IEEE* 7(4), pp. 32-41. 2009.
- [19] Spain Inaugurates 2-GW Pumped Storage Facility | POWER Magazine [Online]. Disponible: <http://www.powermag.com/spain-inaugurates-2-gw-pumped-storage-facility/> [Acceso: 20-02-2015].
- [20] 06/03/2014 - Nota de prensa -Iberdrola [Online]. Disponible: [http://www.iberdrola.es/movil/actualidad-sala-prensa/notas-prensa/detalle/nota-prensa/140306\\_NP\\_01\\_EnergiaHidroelectrica\\_mvl.html](http://www.iberdrola.es/movil/actualidad-sala-prensa/notas-prensa/detalle/nota-prensa/140306_NP_01_EnergiaHidroelectrica_mvl.html) [Acceso: 15-02-2015].
- [21] S. Zunft, C. Jakiel, M. Koller and C. Bullough. Adiabatic compressed air energy storage for the grid integration of wind power. Presented at Sixth International Workshop on Large-Scale Integration of Wind Power and Transmission Networks for Offshore Windfarms. 2006, .
- [22] F. Crotagino, K. Mohmeyer and R. Scharf. Huntorf CAES: More than 20 years of successful operation. *Natural Gas* 45(50), pp. 55. 2001.

- [23] Pacific Gas and Electric Company [Online]. Disponible:  
<http://www.pge.com/web/includes/images/about/environment/pge/cleanenergy/caes.jpg> [Acceso: 26-03-2015].
- [24] F. Díaz-González, A. Sumper, O. Gomis-Bellmunt and R. Villafáfila-Robles. A review of energy storage technologies for wind power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(4), pp. 2154-2171. 2012.
- [25] D. J. Swider. Compressed air energy storage in an electricity system with significant wind power generation. *Energy Conversion, IEEE Transactions On* 22(1), pp. 95-102. 2007.
- [26] W. F. Pickard, A. Q. Shen and N. J. Hansing. Parking the power: Strategies and physical limitations for bulk energy storage in supply-demand matching on a grid whose input power is provided by intermittent sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(8), pp. 1934-1945. 2009.
- [27] D. T. Bradshaw. Pumped hydroelectric storage (PHS) and compressed air energy storage (CAES). Presented at Power Engineering Society Summer Meeting, 2000. IEEE. 2000, .
- [28] B. Robyns. Contribution du stockage de l'énergie électrique à la participation au services système des éoliennes. *Recueil De La Journée SRBE-SEE-L2EP «Eolien Et Réseaux: Enjeux»*, HEI, Lille 222005.
- [29] D. Zhou, C. Y. Zhao and Y. Tian. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Appl. Energy* 92pp. 593-605. 2012.
- [30] Thermal Energy Storage | Energy Storage Sense [Online]. Disponible:  
<http://energystoragesense.com/thermal-energy-storage> [Acceso: 14-07-2015].
- [31] J. Anzano, P. Jaud and D. Madet. Stockage de l'électricité dans le système de production électrique. *Techniques De L'Ingénieur, Traité De Génie Électrique D* 4030pp. 09. 1989.
- [32] R. Baetens, B. P. Jelle and A. Gustavsen. Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review. *Energy Build.* 42(9), pp. 1361-1368. 2010.
- [33] M. Liu, W. Saman and F. Bruno. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(4), pp. 2118-2132. 2012.

- [34] B. Multon, G. Robin, E. Erambert and H. B. Ahmed. Stockage de l'énergie dans les applications stationnaires. Presented at Colloque Energie Électrique: Besoins, Enjeux, Technologies Et Applications 2004. 2004, .
- [35] In Arizona, solar power never sleeps | Ars Technica [Online]. Disponible: <http://arstechnica.com/science/2014/02/making-solar-power-even-after-the-sun-goes-down/> [Acceso: 01-09-2015].
- [36] Abengoa :: Soluciones tecnológicas innovadoras para el desarrollo sostenible [Online]. Disponible: <http://www.abengoa.es/htmlsites/boletines/es/septiembre2012/tecnologia/> [Acceso: 01-09-2015].
- [37] PROTERMOSOLAR - plantas termosolares en España.[Online]. Disponible: <http://www.protermosolar.com/honorificos/que-es-tipos-de-plantas-beneficios> [Acceso: 18-09-2015].
- [38] Abengoa Solar :: Plantas solares [Online]. Disponible: [http://www.abengoasolar.com/web/es/plantas\\_solares/plantas\\_para\\_terceros/espana/](http://www.abengoasolar.com/web/es/plantas_solares/plantas_para_terceros/espana/) [Acceso: 18-09-2015].
- [39] H. Liu and J. Jiang. Flywheel energy storage-an upswing technology for energy sustainability. *Energy Build.* 39(5), pp. 599-604. 2007.
- [40] X. Dai, Z. Deng, G. Liu, X. Tang, F. Zhang and Z. Deng. Review on advanced flywheel energy storage system with large scale. *Diangong Jishu Xuebao/Transactions of China Electrotechnical Society* 26(7), pp. 133-140. 2011.
- [41] EPRI, Electric power research institute [Online]. Disponible: [http://energystoragedemo.epri.com/cec/fess/tech\\_desc.asp](http://energystoragedemo.epri.com/cec/fess/tech_desc.asp) [Acceso: 09-12-2014].
- [42] O. Briat, J. Vinassa, W. Lajnef, S. Azzopardi and E. Woirgard. Principle, design and experimental validation of a flywheel-battery hybrid source for heavy-duty electric vehicles. *Electric Power Applications, IET* 1(5), pp. 665-674. 2007.
- [43] R. de Andrade Jr., A. C. Ferreira, G. G. Sotelo, W. I. Suemitsu, L. G. B. Rolim, J. L. Silva Neto, M. A. Neves, V. A. dos Santos, G. C. da Costa, M. Rosario, R. Stephan and R. Nicolsky. A superconducting high-speed flywheel energy storage system. *Physica C: Superconductivity* 408–410(0), pp. 930-931. 2004.
- [44] S. R. Holm, H. Polinder and J. A. Ferreira. Analytical modeling of a permanent-magnet synchronous machine in a flywheel. *IEEE Trans. Magn.* 43(5), pp. 1955-1967. 2007.

- [45] Y. Gao, S. E. Gay, M. Ehsani, R. F. Thelen and R. E. Hebner. Flywheel electric motor/generator characterization for hybrid vehicles. Presented at Vehicular Technology Conference, 2003. VTC 2003-Fall. 2003 IEEE 58th. 2003, .
- [46] A. Burke. Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology. *J. Power Sources* 91(1), pp. 37-50. 2000.
- [47] B. Bolund, H. Bernhoff and M. Leijon. Flywheel energy and power storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11(2), pp. 235-258. 2007.
- [48] P. F. Ribeiro, B. K. Johnson, M. L. Crow, A. Arsoy and Y. Liu. Energy storage systems for advanced power applications. *Proc IEEE* 89(12), pp. 1744-1756. 2001.
- [49] J. W. Kimball, B. T. Kuhn and R. S. Balog. A system design approach for unattended solar energy harvesting supply. *Power Electronics, IEEE Transactions On* 24(4), pp. 952-962. 2009.
- [50] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas and V. Efthimiou. Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13(6-7), pp. 1513-1522. 2009.
- [51] Beacon Power [Online]. Disponible:  
<http://www.scientificamerican.com/article/energy-storage-role-in-electric-grid/>  
[Acceso: 15-09-2015].
- [52] Beacon Power flywheel energy storage [Online]. Disponible:  
[http://www.sandia.gov/ess/docs/pr\\_conferences/2014/Thursday/Session7/02\\_Are\\_seneaux\\_Jim\\_20MW\\_Flywheel\\_Energy\\_Storage\\_Plant\\_140918.pdf](http://www.sandia.gov/ess/docs/pr_conferences/2014/Thursday/Session7/02_Are_seneaux_Jim_20MW_Flywheel_Energy_Storage_Plant_140918.pdf) [Acceso: 09-12-2014].
- [53] Smart Grid Energy storage: Flywheels [Online]. Disponible:  
<http://www.betterworldsolutions.eu/smart-grid-energy-storage-flywheels> [Acceso: 08-12-2014].
- [54] A. Balducci, R. Dugas, P. L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino and S. Passerini. High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte. *J. Power Sources* 165(2), pp. 922-927. 2007.
- [55] J. M. Miller. *Ultracapacitor Applications* 2011.
- [56] P. Sharma and T. S. Bhatti. A review on electrochemical double-layer capacitors. *Energy Conversion and Management* 51(12), pp. 2901-2912. 2010.



- [57] F. Rafik, H. Gualous, R. Gallay, A. Crausaz and A. Berthon. Frequency, thermal and voltage supercapacitor characterization and modeling. *J. Power Sources* 165(2), pp. 928-934. 2007.
- [58] X. Li and B. Wei. Supercapacitors based on nanostructured carbon. *Nano Energy* 2(2), pp. 159-173. 2013.
- [59] Z. Dong, S. J. Kennedy and Y. Wu. Electrospinning materials for energy-related applications and devices. *J. Power Sources* 196(11), pp. 4886-4904. 2011.
- [60] A. Du Pasquier, I. Plitz, S. Menocal and G. Amatucci. A comparative study of li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications. *J. Power Sources* 115(1), pp. 171-178. 2003.
- [61] D. Cericola, P. W. Ruch, R. Kötz, P. Novák and A. Wokaun. Simulation of a supercapacitor/li-ion battery hybrid for pulsed applications. *J. Power Sources* 195(9), pp. 2731-2736. 2010.
- [62] A. Helwig and T. Ahfock. Ultra-capacitor assisted battery storage for remote area power supplies: A case study. Presented at Power Engineering Conference, 2009. AUPEC 2009. Australasian Universities. 2009, .
- [63] A. Kusko and J. DeDad. Stored energy - short-term and long-term energy storage methods. *Industry Applications Magazine, IEEE* 13(4), pp. 66-72. 2007.
- [64] A. Rufer, D. Hotellier and P. Barrade. A supercapacitor-based energy storage substation for voltage compensation in weak transportation networks. *Power Delivery, IEEE Transactions On* 19(2), pp. 629-636. 2004.
- [65] Maxwell Technologies Ultracapacitors and Supercapacitors as a green, alternative energy resource [Online]. Disponible:  
<http://www.maxwell.com/products/ultracapacitors> [Acceso: 7-05-2015].
- [66] All about superconductivity [Online]. Disponible:  
<http://www.supraconductivite.fr/en/index.php?p=applications-electricite-smes> [Acceso: 11-04-2015].
- [67] K. E. Nielsen and M. Molinas. Superconducting magnetic energy storage (SMES) in power systems with renewable energy sources. Presented at Industrial Electronics (ISIE), 2010 IEEE International Symposium On. 2010, .
- [68] K. Shikimachi, H. Moriguchi, N. Hirano, S. Nagaya, T. Ito, J. Inagaki, S. Hanai, M. Takahashi and T. Kurusu. Development of MVA class HTS SMES system for bridging

instantaneous voltage dips. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions On* 15(2), pp. 1931-1934. 2005.

[69] K. Seong, S. Kim, S. Kim, J. Cho, Y. Kwon, S. Hahn, H. Jeon and I. Yu. Design and test of a 1-MJ SMES system. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions On* 12(1), pp. 391-394. 2002.

[70] P. J. Hall and E. J. Bain. Energy-storage technologies and electricity generation. *Energy Policy* 36(12), pp. 4352-4355. 2008.

[71] Superconducting Magnetic Energy Storage (SMES) | Energy Storage Sense [Online]. Disponible: <http://energystoragesense.com/superconducting-magnetic-energy-storage-smes/> [Acceso: 11-04-2015].

[72] M. Beaudin, H. Zareipour, A. Schellenbergglabe and W. Rosehart. Energy storage for mitigating the variability of renewable electricity sources: An updated review. *Energy for Sustainable Development* 14(4), pp. 302-314. 2010.

[73] C. A. Luongo. Superconducting storage systems: An overview. *Magnetics, IEEE Transactions On* 32(4), pp. 2214-2223. 1996.

[74] P. Tixador, M. Deleglise, A. Badel, K. Berger, B. Bellin, J. C. Vallier, A. Allais and C. -. Bruzek. First tests of a 800 kJ HTS SMES. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions On* 18(2), pp. 774-778. 2008.

[75] A. Friedman, N. Shaked, E. Perel, F. Gartzman, M. Sinvani, Y. Wolfus, D. Kottick, J. Furman and Y. Yeshurun. HT-SMES operating at liquid nitrogen temperatures for electric power quality improvement demonstrating. *Applied Superconductivity, IEEE Transactions On* 13(2), pp. 1875-1878. 2003.

[76] W. Buckles and W. V. Hassenzahl. Superconducting magnetic energy storage. *IEEE Power Engineering Review* 20(5), pp. 16-20. 2000.

[77] W. V. Hassenzahl, D. W. Hazelton, B. K. Johnson, P. Komarek, M. Noe and C. T. Reis. Electric power applications of superconductivity. *Proc IEEE* 92(10), pp. 1655-1674. 2004.

[78] P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David and N. P. Brandon. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy* 36(12), pp. 4356-4362. 2008.

[79] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus and M. V. Buchanan. The hydrogen economy. *Phys Today* 57(12), pp. 39-44. 2004.

- [80] G. Dutton. Hydrogen energy technology. *Tyndall Centre for Climate Change Research, Norwich* pp. 31. 2002.
- [81] Y. Wang, K. S. Chen, J. Mishler, S. C. Cho and X. C. Adroher. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. *Appl. Energy* 88(4), pp. 981-1007. 2011.
- [82] C. D. Tuck. *Modern Battery Technology* 1991.
- [83] C. D. Parker. Lead-acid battery energy-storage systems for electricity supply networks. *J. Power Sources* 100(1-2), pp. 18-28. 2001.
- [84] G. L. Soloveichik. Battery technologies for large-scale stationary energy storage. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* 2pp. 503-527. 2011.
- [85] VTPower [Online]. Disponible: <http://www.vtpower.es/t/faq> [Acceso: 3-06-2015].
- [86] VZH - Recomendaciones [Online]. Disponible: <http://baterias.com.ar/recomendaciones.php> [Acceso: 19-01-2015].
- [87] Regenbat - Especialista en regeneración de baterías >> Baterías >> Tipos de baterías de plomo ácido.[Online]. Disponible: <http://www.regenbat.com/tipos-de-baterias-regenbat-regeneracion-baterias.php> [Acceso: 23-01-2015].
- [88] C. J. Rydh. Environmental assessment of vanadium redox and lead-acid batteries for stationary energy storage. *J. Power Sources* 80(1-2), pp. 21-29. 1999.
- [89] J. B. Greenblatt, S. Succar, D. C. Denkenberger, R. H. Williams and R. H. Socolow. Baseload wind energy: Modeling the competition between gas turbines and compressed air energy storage for supplemental generation. *Energy Policy* 35(3), pp. 1474-1492. 2007.
- [90] J. McDowall. Integrating energy storage with wind power in weak electricity grids. *J. Power Sources* 162(2 SPEC. ISS.), pp. 959-964. 2006.
- [91] DOE Global Energy Storage Database [Online]. Disponible: <http://www.energystorageexchange.org/projects/117> [Acceso: 04-03-2015].
- [92] T. Moore and J. Douglas. Energy storage, big opportunities on a smaller scale. *EPRI J.* pp. 16-23. 2006.
- [93] D. Rastler. MISO energy storage study phase 1 report. *Energy* 2011.

- [94] L. Dusonchet, M. G. Ippolito, E. Telaretti and G. Graditi. Economic impact of medium-scale battery storage systems in presence of flexible electricity tariffs for end-user applications. Presented at European Energy Market (EEM), 2012 9th International Conference on The. 2012, .
- [95] NAS ENERGY STORAGE SYSTEM: Sodium Sulfur Battery [Online]. Disponible: <https://www.ngk.co.jp/nas/specs/> [Acceso: 17-03-2015].
- [96] M. Broussely and G. Pistoia. *Industrial Applications of Batteries: From Cars to Aerospace and Energy Storage* 2007.
- [97] Z. Wen, J. Cao, Z. Gu, X. Xu, F. Zhang and Z. Lin. Research on sodium sulfur battery for energy storage. *Solid State Ionics* 179(27-32), pp. 1697-1701. 2008.
- [98] S. J. Kazempour, M. P. Moghaddam, M. Haghifam and G. Yousefi. Electric energy storage systems in a market-based economy: Comparison of emerging and traditional technologies. *Renewable Energy* 34(12), pp. 2630-2639. 2009.
- [99] N. Lu, M. R. Weimar, Y. V. Makarov and C. Loutan. An evaluation of the NaS battery storage potential for providing regulation service in california. Presented at Power Systems Conference and Exposition (PSCE), 2011 IEEE/PES. 2011, .
- [100] A. Bito. Overview of the sodium-sulfur battery for the IEEE stationary battery committee. Presented at Power Engineering Society General Meeting, 2005. IEEE. 2005, .
- [101] R. Okuyama and E. Nomura. Relationship between the total energy efficiency of a sodium-sulfur battery system and the heat dissipation of the battery case. *J. Power Sources* 77(2), pp. 164-169. 1999.
- [102] NGK insulators [Online]. Disponible: [https://www.ngk.co.jp/nas/case\\_studies/rokkasho](https://www.ngk.co.jp/nas/case_studies/rokkasho) [Acceso: 03-02-2015].
- [103] M. Kamibayashi and K. Tanaka. Recent sodium sulfur battery applications. Presented at Transmission and Distribution Conference and Exposition, 2001 IEEE/PES. 2001, .
- [104] Y. Morioka, S. Narukawa and T. Itou. State-of-the-art of alkaline rechargeable batteries. *J. Power Sources* 100(1), pp. 107-116. 2001.
- [105] Alaska Energy [Online]. Disponible: <http://energy-alaska.wikidot.com/ni-cad-batteries> [Acceso: 14-01-2015].
- [106] R. M. Dell and D. A. J. Rand. Energy storage - A key technology for global energy sustainability. *J. Power Sources* 100(1-2), pp. 2-17. 2001.

- [107] Lithium Ion (LI-ION) Batteries | Energy Storage Association [Online].  
Disponible: <http://energystorage.org/energy-storage/technologies/lithium-ion-li-ion-batteries> [Acceso: 14-05-2015].
- [108] P. G. Bruce. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* 179(21-26), pp. 752-760. 2008.
- [109] M. Wakihara. Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 33(4), pp. 109-134. 2001.
- [110] K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger and C. M. Julien. Safe and fast-charging li-ion battery with long shelf life for power applications. *J. Power Sources* 196(8), pp. 3949-3954. 2011.
- [111] K. Adachi, H. Tajima, T. Hashimoto and K. Kobayashi. Development of 16 kWh power storage system applying li-ion batteries. *J. Power Sources* 119pp. 897-901. 2003.
- [112] J. W. Fergus. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources* 195(4), pp. 939-954. 2010.
- [113] M. Majima, S. Ujiie, E. Yagasaki, K. Koyama and S. Inazawa. Development of long life lithium ion battery for power storage. *J. Power Sources* 101(1), pp. 53-59. 2001.
- [114] Saft megawatt-scale Li-ion energy storage technology | Saft [Online].  
Disponible: <http://www.saftbatteries.com/press/press-releases/saft-megawatt-scale-li-ion-energy-storage-technology-help-make-eon's-smart-grid> [Acceso: 15-05-2015].
- [115] Saft to Supply Li-ion Battery Energy Storage System for Kauai Island Electrical Grid | Saft [Online]. Disponible: <http://www.saftbatteries.com/press/press-releases/saft-supply-li-ion-battery-energy-storage-system-kauai-island-electrical-grid> [Acceso: 14-05-2015].
- [116] L. Joerissen, J. Garche, C. Fabjan and G. Tomazic. Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems. *J. Power Sources* 127(1-2), pp. 98-104. 2004.
- [117] C. Ponce de León, A. Frías-Ferrer, J. González-García, D. A. Szánto and F. C. Walsh. Redox flow cells for energy conversion. *J. Power Sources* 160(1), pp. 716-732. 2006.

- [118] PrudentEnergy | VRB systems [Online]. Disponible:  
<http://www.pdenergy.com/vrb-energy-storage-systems.php> [Acceso: 07-04-2015].
- [119] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick and Q. Liu. Redox flow batteries: A review. *J. Appl. Electrochem.* 41(10), pp. 1137-1164. 2011.
- [120] X. Rui, M. O. Oo, D. H. Sim, S. c. Raghu, Q. Yan, T. M. Lim and M. Skyllas-Kazacos. Graphene oxide nanosheets/polymer binders as superior electrocatalytic materials for vanadium bromide redox flow batteries. *Electrochim. Acta* 85pp. 175-181. 2012.
- [121] P. Alotto, M. Guarnieri and F. Moro. Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29pp. 325-335. 2014.
- [122] B. Xiong, J. Zhao, K. J. Tseng, M. Skyllas-Kazacos, T. M. Lim and Y. Zhang. Thermal hydraulic behavior and efficiency analysis of an all-vanadium redox flow battery. *J. Power Sources* 242pp. 314-324. 2013.
- [123] T. Shigematsu, T. Kumamoto, H. Deguchi and T. Hara. Applications of a vanadium redox-flow battery to maintain power quality. Presented at Transmission and Distribution Conference and Exhibition 2002: Asia Pacific. IEEE/PES. 2002, .
- [124] A. Parasuraman, T. M. Lim, C. Menictas and M. Skyllas-Kazacos. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications. *Electrochim. Acta* 101pp. 27-40. 2013.
- [125] L. THALLER. Ninth intersoc. energy conv. Presented at NASA Lewis Research Center, Cleveland, US (NASA TM X-71540) Eng. Conf, San Francisco, CA: August, 26-30, 1974: 924-928. 1974, .
- [126] L. H. Thaller. *Recent Advances in Redox Flow Cell Storage Systems* 1979.
- [127] M. Shimada, Y. Tsuzuki, Y. Iizuka and M. Inoue. Investigation of the aqueous fe-cr redox flow cell. *Chem Ind (London)* (3), pp. 80-82. 1988.
- [128] Iron Chromium Flow Battery - Nanalyze [Online]. Disponible:  
<http://www.nanalyze.com/2014/06/worlds-largest-iron-chromium-flow-battery-from-enervault> [Acceso: 19-06-2015].
- [129] EnerVault Turlock Dedication [Online]. Disponible:  
<http://enervault.com/enervault-turlock-dedication> [Acceso: 19-06-2015].
- [130] F. Walsh. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. *Pure and Applied Chemistry* 73(12), pp. 1819-1837. 2001.



- [131] A. Price, S. Bartley, S. Male and G. Cooley. A novel approach to utility-scale energy storage. *Power Eng J* 13(3), pp. 122-129. 1999.
- [132] P. Morrissey. Regenesys: A new energy storage technology. *Int J Ambient Energy* 21(4), pp. 213-220. 2000.
- [133] P. Lessner, F. McLarnon, J. Winnick and E. Cairns. Aqueous polysulphide flow-through electrodes: Effects of electrocatalyst and electrolyte composition on performance. *J. Appl. Electrochem.* 22(10), pp. 927-934. 1992.
- [134] M. Skyllas-Kazacos. Novel vanadium chloride/polyhalide redox flow battery. *J. Power Sources* 124(1), pp. 299-302. 2003.
- [135] M. Skyllas-Kazacos, G. Kazacos, G. Poon and H. Verseema. Recent advances with UNSW vanadium-based redox flow batteries. *Int. J. Energy Res.* 34(2), pp. 182-189. 2010.
- [136] S. Zhong, C. Padeste, M. Kazacos and M. Skyllas-Kazacos. Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon- and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes. *J. Power Sources* 45(1), pp. 29-41. 1993.
- [137] H. Q. Zhu, Y. M. Zhang, L. Yue, W. S. Li, G. L. Li, D. Shu and H. Y. Chen. Graphite-carbon nanotube composite electrodes for all vanadium redox flow battery. *J. Power Sources* 184(2), pp. 637-640. 2008.
- [138] L. Zhang, Q. Lai, J. Zhang and H. Zhang. A high-energy-density redox flow battery based on zinc/polyhalide chemistry. *ChemSusChem* 5(5), pp. 867-869. 2012.
- [139] L. Zhang, H. Zhang, Q. Lai, X. Li and Y. Cheng. Development of carbon coated membrane for zinc/bromine flow battery with high power density. *J. Power Sources* 227pp. 41-47. 2013.
- [140] Y. Shao, M. Engelhard and Y. Lin. Electrochemical investigation of polyhalide ion oxidation-reduction on carbon nanotube electrodes for redox flow batteries. *Electrochem. Commun.* 11(10), pp. 2064-2067. 2009.
- [141] H. S. Lim, A. M. Lackner and R. C. Knechtli. ZINC-BROMINE SECONDARY BATTERY. *J. Electrochem. Soc.* 124(8), pp. 1154-1157. 1977.
- [142] Redflow ZBM 2 - Redflow Limited [Online]. Disponible: <http://redflow.com/products/zbm2> [Acceso: 12-06-2015].
- [143] K. Huang, X. Li, S. Liu, N. Tan and L. Chen. Research progress of vanadium redox flow battery for energy storage in china. *Renewable Energy* 33(2), pp. 186-192. 2008.





- [144] X. Ren. Application status and market prospects of rare metal vanadium. *Chin J Rare Met* 27(6), pp. 809-813. 2003.
- [145] F. Cheng, J. Liang, Z. Tao and J. Chen. Functional materials for rechargeable batteries. *Adv Mater* 23(15), pp. 1695-1715. 2011.
- [146] GEC company [Online]. Disponible: <http://gec.com.cn/root/web/index.php> [Acceso: 08-06-2015].
- [147] P. Leung, X. Li, C. P. De León, L. Berlouis, C. J. Low and F. C. Walsh. Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage. *RSC Advances* 2(27), pp. 10125-10156. 2012.
- [148] A. Poullikkas. A comparative overview of large-scale battery systems for electricity storage. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 27pp. 778-788. 2013.
- [149] E. D. Castronuovo and J. A. Peas Lopes. On the optimization of the daily operation of a wind-hydro power plant. *Power Systems, IEEE Transactions On* 19(3), pp. 1599-1606. 2004.

## CAPÍTULO 7.

### Anexos.

---

#### A. Programa de optimización en *Matlab*®.

```
% ALMACENAMIENTO EN BATERÍAS DE FLUJO
% Archivo de datos

% 1-7 febrero 2015, precios en Mercado Diario(Euro/MWh):

cc = [10.00; 7.00; 5.00; 4.00; 4.00; 4.80; 5.00; 7.04; 7.04; 7.88;
10.71; 10.00; 7.04; 7.00; 6.33; 5.00; 6.21; 9.98; 33.15; 50.00; 52.01;
50.01; 45.80; 41.74; 42.47; 36.67; 35.00; 31.04; 29.87; 30.50; 39.20;
57.26; 57.59; 61.33; 63.89; 62.61; 58.34; 54.10; 43.89; 42.59; 43.89;
49.64; 52.50; 64.89; 61.99; 54.10; 46.45; 38.40; 31.50; 28.71; 23.33;
20.01; 19.99; 20.00; 26.20; 40.82; 42.59; 55.00; 57.59; 55.57; 54.69;
51.38; 42.59; 42.55; 43.89; 51.10; 54.69; 66.12; 61.75; 54.70; 51.80;
44.86; 32.40; 27.71; 25.00; 23.98; 22.00; 24.60; 30.00; 45.01; 51.69;
57.25; 58.31; 54.10; 51.14; 42.59; 30.62; 29.50; 31.50; 35.15; 42.59;
54.10; 56.07; 50.83; 40.82; 31.50; 27.21; 26.28; 17.00; 20.00; 17.00;
25.00; 30.00; 43.89; 50.69; 57.25; 58.49; 55.10; 52.60; 47.10; 42.59;
42.55; 43.89; 48.60; 52.60; 61.01; 57.99; 53.00; 47.50; 46.25; 41.27;
33.73; 30.15; 28.00; 28.00; 30.15; 37.03; 52.69; 53.89; 58.70; 59.99;
55.10; 53.35; 49.64; 40.75; 40.40; 42.19; 48.60; 52.60; 57.99; 56.10;
54.49; 52.03; 50.01; 53.68; 51.49; 47.44; 43.94; 42.45; 43.94; 45.21;
49.11; 49.97; 53.81; 56.62; 55.19; 54.24; 55.74; 53.24; 51.37; 50.51;
51.69; 61.25; 70.03; 64.89; 60.00; 55.19; 53.24];

cc = 1/1000*cc; %(Euro/kWh)

% especificaciones baterías de vanadio-vanadio de GEC limited:
EM = 600; %kWh
nh = .87; % siendo el rendimiento total: nt = 0.75 = nh*np
np = nh;
PhM = 100; %kW
PpM = 100; %kW
E1 = 0;
EF = E1;

% ALMACENAMIENTO EN BATERÍAS DE FLUJO
% Programa principal
% 2015

Datos_semana %archivo de datos

% Ecuaciones:

n = 168;
f = [-cc' cc' zeros(1,n+1)]; %función objetivo

%Restricción de igualdad:
```

```
aux = [eye(n) zeros(n,1)]+[zeros(n,1) -eye(n)];
Aeq = [-1/nh*eye(n) np*eye(n) aux];
aux=zeros(1,3*n+1);
aux(2*n+1)=1;
Aeq = [Aeq; aux];
aux=zeros(1,3*n+1);
aux(3*n+1)=1;

Aeq = [Aeq; aux];
beq = [zeros(1,n) E1 EF];

% Restricción de desigualdad:
A = [eye(n) zeros(n) -nh*eye(n) zeros(n,1)];
b = zeros(1,n);

lb = zeros(1,3*n+1); %límites inferiores
ub = [PhM*ones(1,n) PpM*ones(1,n) EM*ones(1,n+1)]; % limites
superiores

x0 = []; %restricción de punto inicial (no aplica a método de 'Puntos
interiores')

options = optimset('Display', 'iter'); %método de 'Puntos interiores'

[x, fval, exitflag, output, lambda] = linprog(f,A,b,Aeq,beq,lb,ub, x0,
...options);

Graficas1semana %archivo de gráficas
```

**B. 1. Especificaciones de la batería de vanadio-vanadio *GEC limited*.**

**GEC**

**GEC-5kW30kWh-VFB**  
(Others can be customized)

Rated Voltage	48VDC	Rated Current	105A
Rated Power	5kW	Rated Time	6h
Rated Energy	30kWh	Rated Capacity	630Ah
Rated Energy Efficiency	> 75%	Maximum Power	20kW
Stack Weight	130kg	Stack Size	63cm×75cm×35cm
Battery Weight	2.4t	Battery Size	2.0m×1.2m×2.0m
Electrolyte Weight	2.0t	Electrolyte Volume	1.5m <sup>3</sup>
Electrolyte	1.6M V (IV/III)	Working Temperature	-30~60℃
Charging Voltage Limit	60VDC	Discharging Voltage Limit	40VDC
Cycle Life	> 20000 Times	Storage Life	Limitless



**Golden Energy Century Ltd**

*Friendship East Street, Shuozhou Economic Development Zone, Shanxi 036000 CHINA*

**Sales / Marketing: 86-349-5989888 SALES@GEC.COM.CN**

**GEC EXW Price List (\*)**  
**(1USD=6RMB, 1EUR=8RMB)**

GEC Products	Unit	1~9	10~99	100~999
1kg GEC-10N Perfluorinated IEM	RMB/kg	20000	18000	16000
	USD/kg	3200	3000	2800
	EUR/kg	2400	2200	2000
1kWh GEC-1.6M Vanadium Electrolyte	RMB/kWh	2000	1800	1600
	USD/kWh	330	300	270
	EUR/kWh	250	225	200
1m <sup>3</sup> GEC-1.6M Vanadium Electrolyte (1m <sup>3</sup> ~21kWh)	RMB/m <sup>3</sup>	42000	38000	34000
	USD/m <sup>3</sup>	7000	6300	5600
	EUR/m <sup>3</sup>	5300	4800	4300
GEC-5kW-VFB Vanadium Flow Battery Stack	RMB/pcs	48000	43000	38000
	USD/pcs	8000	7200	6400
	EUR/pcs	6000	5400	4800
GEC-5kW30kWh-VFB Vanadium Flow Battery	RMB/pcs	120000	110000	100000
	USD/pcs	20000	18500	17000
	EUR/pcs	15000	14000	13000
GEC-10kW3h-VFB Vanadium Flow Battery	RMB/pcs	160000	145000	130000
	USD/pcs	26000	24000	22000
	EUR/pcs	20000	18000	16000

(\*) Lista de precios con fecha, enero 2015.

## B. 2. Especificaciones de la batería de zinc-bromo *RedFlow limited*.



# RedFlow ZBM

THE ZINC BROMIDE FLOW BATTERY



*“RedFlow’s zinc-bromide flow battery module, the RedFlow ZBM, is a fully flexible solution for multi-hour stationary energy storage applications. The RedFlow ZBM has been designed with superior lifetime energy throughput at a low cost.”*



## BENEFITS

- Full DC solution
- Inherently safe design
- Flexible use for system integrators
- Series and parallel configurations
- Easily maintained to extend life
- Recyclable

## Performance

RedFlow’s ZBM is a high-performance battery that provides high energy density and best performance in deep discharging applications. RedFlow ZBMs operate at 100% and partial depths of discharge without degradation. It features longer life, lower life-cycle costs and a superior temperature range of operations.

## Safe and Recyclable Design

The design of a RedFlow ZBM capitalises on the unique ability to stop reactions and isolate the electrolyte in the tanks. Electrical safety is enhanced by a unique current-limiting capability in the event of a short circuit. On-board intelligence continually monitors the condition of the battery, and shuts the battery down on detection of any abnormalities. The RedFlow ZBM is comprised of low-cost, predominantly recyclable materials, being principally plastic, metal and organic electrolytes.

## Flexibility

As the only zinc-bromide battery designed as an OEM product, the RedFlow ZBM has all the inherent attributes of a standard battery, with the advantages of embedded control for discrete operation, e.g. configurable as constant power or constant current. It can be customised to specific applications. The RedFlow ZBM has an open-source MODBUS communications system, and will work with off-the-shelf control and power electronics.

## Versatile

As a scalable modular building block, single or multiple RedFlow ZBMs can be used in parallel or series arrays, enabling flexible voltage and capacity configurations from ~8kWh to MWh.

[www.redflow.com](http://www.redflow.com)

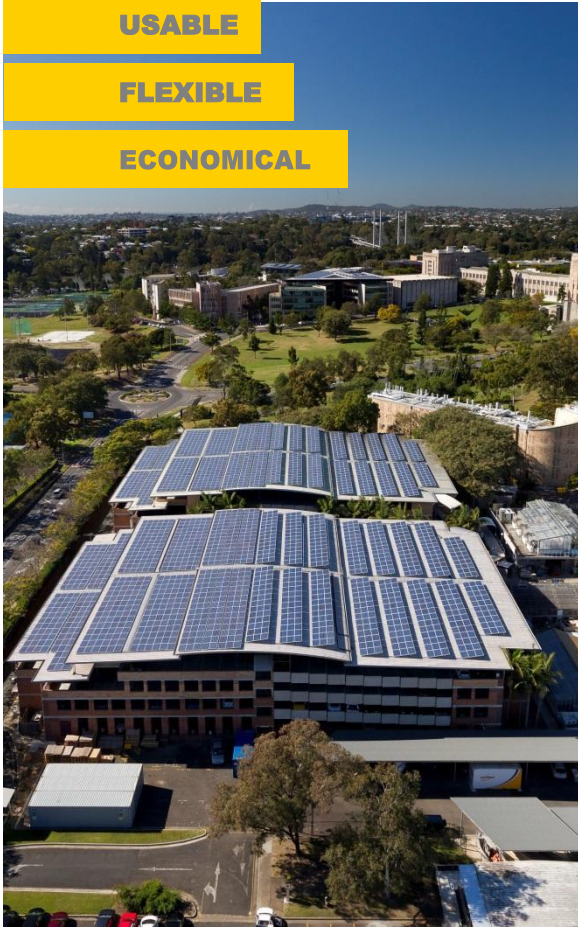


**SAFE**

**USABLE**

**FLEXIBLE**

**ECONOMICAL**

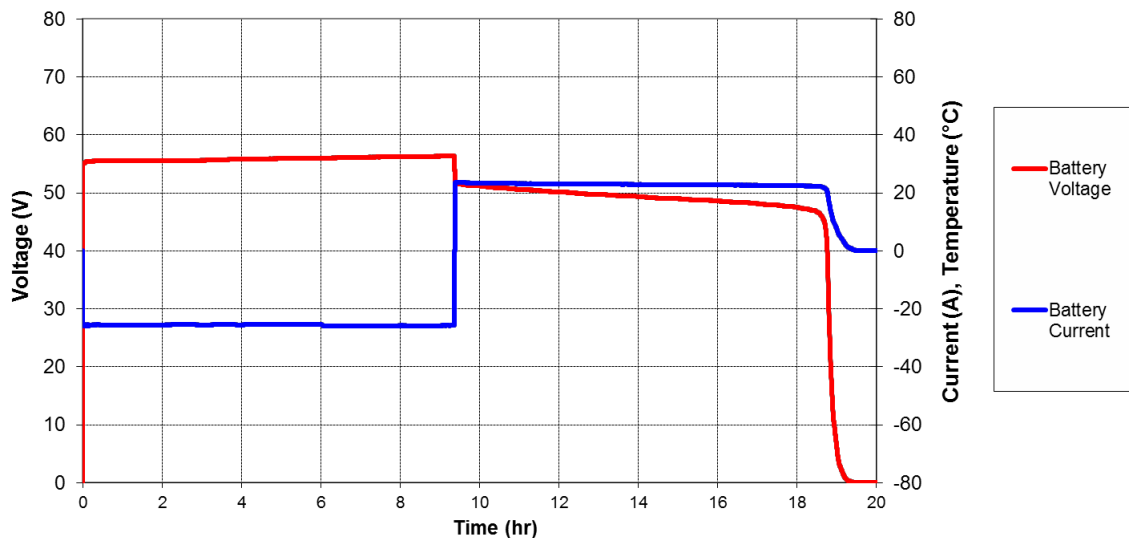


## Technical Specifications

Power	3 kW continuous / 5 kW peak
Energy	8 kWh, 170 Ah (duty cycle dependant)
Dimensions	845 L x 823 H x 400 W (mm) 33 L x 32 H x 16 W (in)
Weight	225 kg (500 lb) with electrolyte 90 kg (200 lb) without electrolyte
Electrolyte Volume	100L (26 Gal)
Net Energy Efficiency	80% DC-DC Max
DC Operating Range	42 – 58 V
Ambient Operating Temperature	5 to 45 °C (Operation limited from 45°C, shut down at 50°C)
Shelf Life	Indefinite with no temperature effect
Communication	RS485, MODBUS®
Certifications	Pending: C-Tick, CE, FCC, UL Certifications
Safety Datasheet	DG Class 8 for electrolyte

(\*) For your information, we sell our ZBM for US\$7000 each.

## Typical Charge and Discharge Curve



### About RedFlow

RedFlow is a leading developer and manufacturer of zinc-bromide flow batteries. RedFlow's standard 3kW/8kWh zinc-bromide battery module (ZBM) is designed to be flexible and integrated into electricity storage systems for a range of stationary applications.

RedFlow® is a registered trade-mark of RedFlow limited.  
Copyright 2014 RedFlow Limited. All rights reserved.

### RedFlow Limited

27 Counihan Road  
Seventeen Mile Rocks  
Brisbane, QLD 4073  
AUSTRALIA

Phone: +61 7 3376 0008  
Fax: +61 7 3378 3751  
Email: [info@redflow.com](mailto:info@redflow.com)

Suite C3,  
11601 Pellicano  
Dr. El Paso,  
TX 79936, USA.

[www.redflow.co](http://www.redflow.co)